Postverlagsort Berlin

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

UNTER MITWIRKUNG DER FACHGRUPPE ANALYTISCHE CHEMIE
DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER
VERTRETEN DURCH
H. KIENITZ W. KOCH H. LUTHER H. SPECKER

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

170. BAND, 1. HEFT

VORTRÄGE DER ARBEITSTAGUNG
ANWENDUNG PHYSIKALISCH-CHEMISCHER METHODEN
ZUR QUALITATIVEN UND QUANTITATIVEN ANALYSE
SOWIE ZUR AUFKLÄRUNG DER MOLEKÜLSTRUKTUR

MIT 206 ABBILDUNGEN IM TEXT
(ABGESCHLOSSEN AM 5. OKTOBER 1959)

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J. F. BERGMANN · MÜNCHEN
1959

Z. analyt. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C.W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C.W. Kreidel, und München, J. F. Bergmann, Band 63—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Der Autor verpflichtet sich, sie auch nachträglich nicht an anderer Stelle zu publizieren. Mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag geht das Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder einschließlich des Rechts der fotomechanischen Wiedergabe oder einer sonstigen Vervielfältigung an den Verlag über. Jedoch wird gewerblichen Unternehmen für den innerbetrieblichen Gebrauch nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e.V. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens die Anfertigung einer fotomechanischen Vervielfältigung gestattet. Wenn für diese Zeitschrift kein Pauschalabkommen mit dem Verlag vereinbart worden ist, ist eine Wertmarke im Betrage von DM 0,30 pro Seite zu verwenden. *Der Verlag läßt diese Beträge den Autorenverbänden zufließen.*

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28—30
Fernsprecher 27901
Berlin-Wilmersdorf, Heidelberger Platz 3
Fernsprecher 830301

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 440535

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

UNTER MITWIRKUNG DER FACHGRUPPE ANALYTISCHE CHEMIE
DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER
VERTRETEN DURCH
H. KIENITZ W. KOCH H. LUTHER H. SPECKER

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

170. BAND

MIT 224 ABBILDUNGEN IM TEXT

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J.F. BERGMANN · MÜNCHEN
1959

Alle Rechte, einschließlich das der Übersetzung in fremde Sprachen und das der fotomechanischen Wiedergabe oder einer sonstigen Vervielfältigung, vorbehalten. Jedoch wird gewerblichen Unternehmen für den innerbetrieblichen Gebrauch nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e.V. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens die Anfertigung einer fotomechanischen Vervielfältigung gestattet. Wenn für diese Zeitschrift kein Pauschalabkommen mit dem Verlag vereinbart worden ist, ist eine Wertmarke im Betrage von DM 0,30 pro Seite zu verwenden. *Der Verlag läßt diese Beträge den Autorenverbänden zufließen.*

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Springer-Verlag OHG / Berlin · Göttingen · Heidelberg
Printed in Germany

Druck: Wiesbadener Graphische Betriebe GmbH

Inhalt des 170. Bandes

Originalabhandlungen

Seite

Bayer, E., und H. G. Witsch, Präparative Gaschromatographie. Mit 6 Textabbildungen 278

Beckey, H. D., Vereinfachte Massenspektren mit Hilfe einer Feldemissions-Ionenquelle Mit 3 Textabbildungen 359

Bergmann, G., Neuere Entwicklungen in der apparativen Technik der IR-Spektroskopie. Mit 1 Textabbildung 66

Bode, H., und H. Fabian, Zur flammenphotometrischen Bestimmung der Elemente Gallium, Indium, Thallium. Mit 3 Textabbildungen 387

Brandmüller, J., Neuere Gesichtspunkte zur analytischen Anwendung des Raman-Effektes. Mit 7 Textabbildungen 29

Brunnée, C., Zusatzeinrichtungen für Massenspektrometer zur Analyse höherer Kohlenwasserstoffe. Mit 9 Textabbildungen 371

Cremer, E., Physikochemische Messungen mit Hilfe der Gaschromatographie. Mit 6 Textabbildungen 219

Deshmukh, G. S., M. G. Bapat, E. Balakrishnan and M. C. Eshwar, Amperometric Determination of Metals Forming Normal Selenites 381

Dupire, F., Gaschromatographie bei hoher Temperatur. Anwendung auf den Steinkohlenteer und dessen Derivate. Mit 6 Textabbildungen 317

Eckhardt, F., und H.-O. Heinze, Beiträge zur Chemie und Struktur der Cumaronharze unter Berücksichtigung der IR-Spektroskopie und der Gaschromatographie. Mit 9 Textabbildungen 166

Fröhlich, F., Bestimmung kleiner Chromgehalte in Mineralen und Gesteinen mit Diphenylcarbazid. Mit 1 Textabbildung 383

Gompper, R., und P. Altreuther, Carbonsäurederivate. II. Untersuchungen an Verbindungen mit Amidstruktur (IR- und protonmagnetische Resonanz-Spektren). Mit 1 Textabbildung 205

Grosskopf, K., Dampfförmige Reagentien in der Prüfröhrchentechnik zur Bestimmung organischer Dämpfe und Gase. Mit 1 Textabbildung 271

Günzler, H., Die Bestimmung des Methylgruppen-Gehaltes in Polyäthylen. Mit 1 Textabbildung 152

Hampel, B., Messung der UV-Absorption im Bereich von 185 bis 200 mμ mit normalen Quarz-Spektralphotometern. I. Nachweis drei- und vierfach substituierter Doppelbindungen in Steroiden. Mit 5 Textabbildungen . . . 56

Hartkamp, H., Photometrische Bestimmung kleiner Eisenmengen mit Pyridin-2-aldoxim. Mit 5 Textabbildungen 399

Henneberg, D., Ein kontinuierliches Verfahren zur massenspektrometrischen Bestimmung gaschromatographisch vorgetrennter Substanzgemische . . 365

Herr, W., F. Schmidt und G. Stöcklin, Radio-Gaschromatographie von neutronenbestrahlten Alkylhalogeniden und die Identifizierung von Rückstoß-Reaktionsprodukten. Mit 8 Textabbildungen 301

Hoffmann, E. G., Magnetische Protonenresonanz als Hilfsmittel in der Strukturanalyse. Mit 20 Textabbildungen 177

Jentzsch, D., und G. Bergmann, Über die Kennzeichnung der Trennwirkung von stationären Phasen in der Gaschromatographie. Mit 4 Textabbildungen 239

Keulemans, A. I. M., Fortschritte der Gaschromatographie. Mit 10 Textabbildungen 212

Kimmer, W., und E. O. Schmalz, Beitrag zur infrarotspektroskopischen Kautschukanalyse. Mit 1 Textabbildung 132

Kuhn, M., W. Lüttke und R. Mecke, IR-spektroskopische Untersuchungen über die Rotationsisomerie bei 2-substituierten Äthanolen. Mit 3 Textabbildungen 106

Seite

Lassner, E., R. Püschel und R. Scharf, Über die Verwendung metallspezifischer Indicatoren bei Fällungstitrationen. V. Exakte Schnellbestimmung geringer Mengen von Orthophosphat in Gegenwart von Sulfat 412
Lippert, E., W. Nägele, I. Seibold-Blankenstein, U. Staiger und W. Voss, Messung von Fluorescenzspektren mit Hilfe von Spektralphotometern und Vergleichsstandards. Mit 8 Textabbildungen 1
Luther, H., H. Meyer und H. Loew, Quantitative Infrarot-Messungen an Polyvinylchlorid-Weichmacher-Systemen. Mit 4 Textabbildungen 155
McFadden, J. L., Gas Chromatography and the Thermal Conductivity Detector 232
Mecke, R., Analytische Probleme der IR-Spektroskopie 65
Mecke, R., und W. Kutzelnigg, Infrarotspektroskopische Untersuchungen an Einschlußverbindungen des Harnstoffs und Thioharnstoffs. Mit 3 Textabbildungen 114
Mecke, R., und B. Starck, Vergleichende Intensitätsmessungen an disubstituierten Benzolderivaten im Infraroten. Mit 2 Textabbildungen 120
Mecke, R., und M. de Vries, Gaschromatographische Untersuchung von alkoholischen Getränken. Mit 4 Textabbildungen 326
Neeb, R., Die infrarotspektrographische Analyse von Al-, Ga- und In-Oxinatgemischen. Mit 8 Textabbildungen 95
Nonnenmacher, G., und R. Mecke, IR-spektroskopische Untersuchungen der Polymorphie des Resorcins. Mit 5 Textabbildungen 127
Oster, H., Bedingungen zur Erzielung hoher Meßgenauigkeit bei der chromatographischen Gasanalyse. Mit 2 Textabbildungen 264
Ritter, H., und H. Schnier, Zur gaschromatographischen Analyse von Kohlenwertstoffen, insbesondere von solchen mit hochsiedenden Anteilen. Mit 6 Textabbildungen 310
Röpke, H., und W. Neudert, Über die Vorzüge und Grenzen der KBr-Präpariermethode in der IR-Spektrographie. Mit 12 Textabbildungen . . . 78
Rohmer, M., Zur Methylgruppenbestimmung in Polyäthylen. Mit 6 Textabbildungen 147
Rohrschneider, L., Zur „Polarität" von stationären Phasen in der Gaschromatographie. Mit 4 Textabbildungen 256
Schomburg, G., R. Köster und D. Henneberg, Borverbindungen. II. Gaschromatographische Analyse von Bortrialkylen unter Einbeziehung massenspektrometrischer Messungen. Mit 11 Textabbildungen 285
Schrader, B., F. Nerdel und G. Kresze, Einfache Einrichtung zur Aufnahme der Raman-Spektren von Festkörpern. Raman-Spektren von Harnstoff-Molekülverbindungen. Mit 6 Textabbildungen 43
Schultze, Gg. R., und W.-J. Schmidt-Küster, Über die Trennleistung von Kieselgelen in der Gaschromatographie. Mit 6 Textabbildungen 232
Tannert, S., Über die Möglichkeiten einer geeichten Regulierung der Durchströmung bei gasanalytischen Stoffwechselversuchen. Mit 3 Textabbildungen 408
Taubert, R., Über die Theorie der Massenspektren. Mit 4 Textabbildungen . 333
Thornton, E., and A. R. West, High Molecular Weight Mass Spectrometry. Experience with a Modified Metropolitan-Vickers MS 2 Mass Spectrometer. With 5 Figures in the Text. 348
Voshage, H., und H. Hintenberger, Experimente zur Isolierung und zur massenspektrometrischen Bestimmung extrem kleiner Alkalimengen. Mit 3 Textabbildungen 366
Wallraf, M., Universalgerät zur Schnellanalyse von Zementen. Mit 2 Textabbildungen 420
Zeil, W., Anwendungsmöglichkeiten der Mikrowellenspektroskopie für die qualitative und quantitative Analyse. Mit 6 Textabbildungen 19

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

I. Allgemeine analytische Methoden, Apparate und Reagentien

Seite

Literatur (P. Nylén und N. Wigren; W. H. Westphal; F. Seel; W. Schulze; D. H. Desty; W. M. Smit; Polska Akademia Nauk; E. Eberius) 423

Anwendung eines Entladungsschwingkreises (Schallbogen) zur Erhöhung der Reproduzierbarkeit von quantitativen Spektralbestimmungen (Ju. I. Beljaev und E. E. Vainštein) 425

Absorptionsmessungen (E. Back, V. F. Felicetta und J. L. McCarthy) . . 426

KBr-Technik in der IR-Analyse (R. G. Milkey) 426

Kontinuierliche Registrierung des Drehvermögens optisch aktiver Substanzen (T. Bürer, M. Kohler und H. H. Günthard) 426

Säulenchromatographie (J. C. Sternberg und L. M. Carson; J. B. Wilhelmsen) 427

Papierchromatographie (R. Audran und G. Reutenauer; R. Audran und G. Reutenauer; J. W. Porteous; I. Jakubec; A. J. P. Martin und R. L. Synge; M. Lederer; M. Lederer und Mitarb.; L. Weise; W. Diller; V. Prey und A. Kabil; V. Prey, A. Kabil und H. Berbalk; H. Halbensteiner) 427

Papierelektrophorese (J. T. Edward; H. G. Kunkel und A. Tiselius; A. K. Majumdar und B. R. Singh; A. K. Majumdar und B. R. Singh; J. Jach, H. Kawahara und G. Harbottle; L. Szilard und T. A. Chalmers; M. Mach; M. Mach; M. Lederer und F. L. Ward; M. Lederer; M. Mach; G. Zweig; W. F. Bon und J. de Vries; W. F. Bon und P. C. Nobel) . . 430

Diaphragmaverfahren für die innere Elektrolyse (A. K. Ždanov, V. A. Chadeev und F. M. Mirzabekov). Mit 1 Textabbildung 433

Analytische Ausnutzung von Oxydationsreaktionen in der Methode der inneren Elektrolyse (A. Lipčinsky; A. Lipčinsky) 433

Theoretische Grundlagen und experimentelle Untersuchungen bei der elektrolytischen Abscheidung und Auflösung von Metallen (H. Gerischer) . . . 435

Coulometrische Titrationen (H. A. Laitinen und B. B. Bhatia; H. A. Laitinen und C. H. Liu; H. A. Laitinen und W. S. Ferguson; H. A. Laitinen, W. S. Ferguson und R. A. Osteryoung) 435

Polarographie (Y. Mashiko, N. Hosoya und M. Akimoto; L. Vignoli und B. Cristau) 435

Amperometrie (J. T. Stock; I. M. Kolthoff und E. R. Nightingale jr.) . . 436

Chronopotentiometrie (R. T. Iwamoto, R. N. Adams und H. Lott; Th. Kuwana und R. N. Adams; Ch. N. Reilley und G. W. Everett und R. H. Johns; Th. Kuwana und R. N. Adams) 437

Radiometrische Titrationen mit $(^{60}Co(CN)_6)^{3-}$-Ionen (U. Stürzer; U. Stürzer) 438

Massenspektroskopie (S. Meyerson) 438

Redoxkinetische Titration (K. S. G. Doss, U. H. Narayana und K. Sundararajan; K. S. G. Doss und H. P. Agarwal) 438

Mechanismus von induzierten Reaktionen (M. Ishibashi, T. Shigematsu und S. Shibata) 439

p_H-Messungen (K. Schwabe; K. Schwabe) 439

Versuchsreihen über das thermogravimetrische Verhalten analytischer Niederschläge (Cl. Duval, P. Champ und P. Fauconnier; I. K. Taimni und G. B. S. Salaria; A. Dautel und Cl. Duval) 439

Bestimmung der Löslichkeit von organischen Lösungsmitteln in Mineralsäuren (D. G. Tuck) 440

Tüpfelcolorimetrische Bestimmung verschiedener Metallionen nach der Ringofenmethode (H. Weisz; H. Weisz, M. B. Celap und V. V. Almažan) . . 441

Seite

Bestimmung der Metalle als Sulfide (G. B. S. Salaria; I. K. Taimni und G. B. S. Salaria; G. B. S. Salaria, I. K. Taimni und S. N. Tandon) . . 441
Thermometrische Titration einbasischer schwacher Säuren (J. Jordan und W. H. Dumbaugh jr.; J. Jordan und T. G. Alleman) 442
Messung der Ionenstärke wäßriger Elektrolytlösungen (M. Nakanishi) . . . 442
N,N'-Dibenzyl- und N,N'-Diphenyl-Rubeanwasserstoffsäure als Farbreagentien (J. Xavier und P. Rây; J. Xavier und P. Rây) 442
Chelatbildung mit 4-(2-Pyridylazo)-resorcin (PAR) (F. H. Pollard, P. Hanson und W. J. Geary) 443
Tetraäthylenpentamin als selektives Titrationsmittel (Ch. N. Reilley und A. Vavoulis) 443
Neuer p_H-Indicator (M. Z. Barakat, S. K. Shehab und M. M. El-Sadr) . . 444
Mischindicator zur visuellen Endpunktsanzeige bei der Wasserbestimmung mit Fischer-Lösung (J. Michaelis) 445
Aufbau und Wirkungsweise eines automatischen lichtelektrischen Titrimeters (J. M. Thoburn, C. M. Jankowski und M. S. Reynolds) 445
Apparat, mit dem die Temperatur- und Luftdruckschwankungen durch die Änderungen einer Hg-Säule gemessen werden können (C. J. van Nieuwenburg) 445

III. Analyse organischer Stoffe

1. Elementaranalyse

Literatur (W. Hückel; K. Schwabe) 446
Mikrobestimmung von Wasserstoff in organischen Verbindungen (F. Feigl und E. Jungreis) 446
Schnellbestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in stark flüchtigen organischen Flüssigkeiten (A. R. Panicker und N. G. Banerjee) 446
Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in P- und S-haltigen Verbindungen (I. Lysyj und J. E. Zarembo; J. Körbl) 447
Verbrennungsapparatur, die es gestattet, Kohlenstoff, Wasserstoff, Schwefel und Halogene in einem Arbeitsgang zu bestimmen (R. Fujimoto, Y. Utsui und S. Ose). Mit 1 Textabbildung 448
Bestimmung von Metallen in organischen Verbindungen durch Verbrennung in einer geschlossenen Flasche (R. Belcher, A. M. G. MacDonald und T. S. West; W. Schöniger) 448
Bestimmung von Phosphor in organischen Verbindungen (L. E. Cohen und F. W. Czech) 449
Sauerstoffbestimmung in organischen Verbindungen (F. Ehrenberger, S. Gorbach und W. Mann). Mit 2 Textabbildungen 450
Halogenbestimmungen in organischen Verbindungen (O. E. Sundberg, H. C. Craig und J. S. Parsons) 451
Bestimmung von Chlor und Brom durch Hochtemperaturverbrennung (S. W. Nicksic und L. L. Farley) 451

2. Qualitative und quantitative Analyse

Vergleich der Ergebnisse von sechs Methoden, die zur Bestimmung von Nitroguanidin dienen (M. I. Fauth und H. Stalcup; F. C. Bowman und W. W. Scott; H. Stalcup und R. W. Williams) 452
Bestimmung von Monoäthanolamin neben Äthanolamincarbonat (Y.-Ch. Chang; M. Katz und R. A. Glenn) 452
Bestimmung von β-Chlorpropionsäure (J. G. Burtle, J. P. Ryan und Sr. M. James) 453
IR-Spektren einiger β-Diketone (M. C. de Wilde-Delvaux und Ph. Teyssié; R. Mecke und E. Funck) 453
Bestimmung von Malonsäure (A. Jart; S. Kleemann) 454
Röntgen-Beugungsspektren von n-Alkylmalonsäuren (B. D. Sharma und A. B. Biswas) 454

Seite

Papierchromatographische Trennung von ε-Caprolactam und ε-Aminocapronsäure (K. Czerepko; F. Lüdy-Tenger; J. Barrollier) 455
Bestimmung von Sorbit in Gegenwart von Kohlenhydraten (L. H. Adcock; J. W. White jr.) 455
Trennung von Zuckerderivaten (A. G. McInnes, D. H. Ball, F. P. Copper und C. T. Bishop) 455
Gaschromatographische Trennung von m- und p-Xylol (D. H. Desty, A. Goldup und W. T. Swanton) 456
Bestimmung von Schwefelsäure und organischen Sulfonsäuren nebeneinander durch potentiometrische Titration in nichtwäßrigen Lösungsmitteln (E. A. Gribova und E. S. Levin) 456
Phenole (T. Itai und S. Kamiya; C. B. Coulson und W. C. Evans; S. H. Langer, P. Pantages und I. Wender; S. H. Langer, R. A. Friedel, I. Wender und A. G. Sharkey) 456
Bestimmung von Mischungen primärer und sekundärer aromatischer Amine (K. B. Whetsel, W. E. Roberson und M. W. Krell; K. B. Whetsel, W. E. Roberson und M. W. Krell) 457
Titration von Benzimidazolen (C. Hennart und E. Merlin) 458

IV. Spezielle analytische Methoden

4. Analyse von biologischem Material

Bestimmung des freien Cholesterins und des Ester-Cholesterins nach Trennung durch Papierchromatographie (A. Holasek, H. Lieb und I. Schaar) . . . 458
Steroide (H. Zimmermann, W. Staib nnd H. Pelzer; S. G. Johnsen; W. Staib und W. Schild; H. Weller; E. E. Baulieu, S. H. Weinmann und M. F. Jayle; R. W. H. Edwards, A. E. Kellie und A. P. Wade; S. L. Cohen und I. B. Oneson; L. Stárka und J. Živný; M. I. Dubovy; R. H. Silber, R. D. Busch und R. Oslapas; R. H. Silber und R. D. Busch; J. McLaughlin jr., T. J. Kaniecki und I. Gray; N. Zenker und D. E. Bernstein; R. H. Silber und C. C. Porter; M. L. Sweat; M. Legrand, V. Delaroff und R. Smolik) 458
Bestimmung von Xanthurensäure im Harn (R. H. H. Richter; C. C. Porter, I. Clark und R. H. Silber; M. Wachstein und A. Gudaitis) 462
Rundfilterchromatographie zur Differenzierung von Bakterien durch Enzymteste (E. Soru; J. Barrollier) 463
Spektrophotometrische Bestimmung der Aktivität von Chlorogensäureoxydase (E. C. Sisler und H. J. Evans) 463
Bestimmung von Tyrosinase (F. C. Brown und D. N. Ward; F. C. Brown und D. N. Ward) 463
Vergleichende Methoden zum Nachweis von Antigen-Antikörper-Reaktionen (F. Scheiffarth, H. Götz und H. Warnatz; M. Heidelberger und F. E. Kendall; O. Ouchterlony; P. Grabar und C. A. Williams) 464

5. Toxikologische Analyse

Spektrographische Analyse in der Kriminalistik (P. Cerlon) 464
Identifikation von Glasteilchen bei forensischen Untersuchungen (J. Finch und P. P. Williams) 464

Namen- und Sachverzeichnis 465

Vorträge der Arbeitstagung

Anwendung physikalisch-chemischer Methoden
zur qualitativen und quantitativen Analyse
sowie zur Aufklärung der Molekülstruktur

vom 16. bis 18. April 1959 in Freiburg i. Br.

1. Molekülspektroskopie

Aus dem Laboratorium für physikalische Chemie
der Technischen Hochschule Stuttgart

Messung von Fluorescenzspektren mit Hilfe von Spektralphotometern und Vergleichsstandards*

Von
E. Lippert, W. Nägele, I. Seibold-Blankenstein, U. Staiger und W. Voss

Mit 8 Textabbildungen

(Eingegangen am 27. Mai 1959)

Messung und Darstellung von Fluorescenzspektren

Die Fluorescenzspektroskopie stellt ebenso wie die anderen Methoden der Molekülspektroskopie ein Hilfsmittel für die analytische Chemie dar. Den analytischen Anwendungen waren bisher enge Grenzen gesetzt durch verschiedene experimentelle Schwierigkeiten, die im Vergleich zur Absorptionsspektroskopie zusätzlich auftreten. Heute ist es aber längst nicht mehr so, daß als Apparat für „die Analyse im filtrierten ultravioletten Licht" im wesentlichen nur die sogenannte Analysenlampe zur Verfügung steht. Zu den meisten handelsüblichen Spektralphotometern sind Zusätze erhältlich, mit deren Hilfe Fluorescenzspektren gemessen werden können.

In der Absorptionsspektroskopie wird die Schwächung der Intensität, die eine monochromatische Strahlung beim Durchgang durch Materie erleidet, durch den Vergleich der Intensität dieses Meßstrahls mit der Intensität eines nicht durch die Substanz geschwächten Vergleichsstrahls

* Teile dieser Arbeit sind vorgetragen worden von E. Lippert auf der 55. Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft in Freiburg/Br. 1956, auf dem Colloquium Spectroscopicum Internationale Amsterdam 1956 und auf der Fachgruppentagung Analytische Chemie der Gesellschaft Deutscher Chemiker, Freiburg/Br. 1959.

bestimmt. Das Verhältnis der Intensitäten ist unabhängig davon, ob die Intensitätsmessung etwa energie- oder quanten-proportional erfolgt.

In der Fluorescenzspektroskopie gibt es zum Meßlicht kein Vergleichslicht, da Erregungs- und Fluorescenzlicht in verschiedenen Spektralbereichen liegen. Das bedingt, daß Fluorescenzspektren mit Einzelstrahl- und nicht mit Doppelstrahlgeräten gemessen werden. Die so gewonnenen Spektren sind daher nicht nur durch das Fluorescenzlicht, sondern auch durch die spektrale Empfindlichkeitsverteilung des Apparates bestimmt. Da man es in der Fluorescenzspektroskopie mit breiten Banden zu tun hat, kann sich dieser Effekt stark auf die Form der Banden und auf die Lage des Maximums auswirken. (Über den Einfluß auf Raman-Spektren vgl. [18,20].)

Die spektrale Empfindlichkeitsverteilung ist eine Apparatefunktion, die mit Hilfe von spektralen Strahlungsstandards bestimmt und rechnerisch aus den Fluorescenzspektren eliminiert werden kann. Dieses Verfahren ist jedoch nicht nur umständlich, sondern es kann auch leicht zu fehlerhaften Ergebnissen führen. Weder die spektrale noch die absolute Empfindlichkeit des Apparates noch die Intensität des Erregungslichtes müssen mit Notwendigkeit zeitlich konstant sein. — Die Intensität der als Strahlungsstandards zur Verfügung stehenden Lampen ist normalerweise sehr viel größer als die Intensität der fluorescierenden Proben. Die Intensität der Lampe muß daher in geeigneter, vor allem spektral gleichmäßiger Weise so weit geschwächt werden, daß sie innerhalb der linearen Intensitätsanzeige des Apparates gemeinsam mit dem Probenlicht gemessen werden kann.

Zur Behebung dieser und anderer Schwierigkeiten haben wir fluorescierende Lösungen als Vergleichsstandards ausgewählt und deren Fluorescenzspektren gemessen. Die Küvetten mit der Probe und mit dem Vergleichsstandard werden (etwa im Küvettengehäuse des Apparates) in gleicher Weise und zweckmäßigerweise unter einem mittleren Einfallswinkel von etwa 30° erregt. Das Verhältnis der Fluorescenzintensitäten wird unter einem Austrittswinkel von etwa 0° aus demselben Ultrasil-Küvettenfenster als Funktion der Wellenzahl mit Hilfe des Monochromators und Empfängers gemessen. Die genannten Winkel haben sich als vorteilhaft erwiesen zur möglichst weitgehenden Vermeidung von Fehlerquellen durch Reabsorption und verschiedene Konzentrations- und Brechzahl-Effekte[4]. Bei der Verwendung der Vergleichsstandards in der beschriebenen Weise kompensieren sich Lampen- und Empfindlichkeits-Schwankungen in ähnlicher Weise wie in der Absorptionsspektroskopie. Es wird das Verhältnis zweier größenordnungsmäßig gleicher Intensitäten unter den gleichen optischen und elektrischen Bedingungen gemessen.

Fluorescenzspektren sind das Ergebnis quantenhafter Absorptions- nud Emissions-Prozesse zwischen bestimmten Energieniveaus. Es ist daher sinnvoll, Fluorescenzspektren durch quantenproportionale Verteilungsfunktionen $q(\tilde{\nu})$ über der Wellenzahl darzustellen. $q(\tilde{\nu})$ soll also der Anzahl der in der Zeiteinheit im Wellenzahlenbereich $\tilde{\nu} \ldots \tilde{\nu} + d\tilde{\nu}$ emittierten Quanten proportional sein.

Eine absolute Intensitätsskala gewinnt man jedoch erst dann, wenn man die spektrale Quantenverteilung $q(\tilde{\nu})$ auf die Anzahl der absorbierten Quanten normiert. Man erhält die spektrale Quantenausbeute $F_Q(\tilde{\nu})$. $\int_{\nu=0}^{\infty} F_Q(\tilde{\nu})\, d\tilde{\nu} = \eta_Q$ ist die absolute Quantenausbeute der Fluorescenz, deren Bestimmung also noch zusätzlich erforderlich ist. (Über die Methoden dazu vgl. [4]). Wir beschränken uns im folgenden auf die Angabe des Weges zur Bestimmung von $q(\tilde{\nu})$ und zeichnen die Maxima der langwelligen Absorptionsbande und der Fluorescenzbande auf gleiche Höhe.

Änderungen von Fluorescenzintensitäten untersucht man zweckmäßigerweise nicht mit Spektrometern, sondern mit Fluorimetern. Zu den handelsüblichen Spektralphotometern sind Fluorimeterzusätze erhältlich, in denen sich die Probe direkt vor dem Empfänger befindet, während der Monochromator des Apparates als Filter für das Erregungslicht dienen kann.

Wegen der mit der Fluorescenz konkurrierenden strahlungslosen Desaktivierungsprozesse, die zu bleibenden Veränderungen in der Probe führen können, sollen die Messungen *rasch* erfolgen. Außerdem handelt es sich meist um die Messung *kleiner Intensitäten*, da die Quantenausbeute kleiner als 1 und der erfaßte Raumwinkel des allseitig emittierten Fluorescenzlichtes gering ist.

Apparatives

Perkin-Elmer Modell 13 U mit Reflexionszusatz

Auf Grund der im vorigen Kapitel genannten Forderungen sind hochempfindliche, rasch registrierende Spektralphotometer, die auf bequeme Weise die Erregung unter etwa 30° und die Messung unter etwa 0° gestatten, für die Messung von Fluorescenzspektren besonders geeignet. Günstig sind ferner Wechsellicht-Spektralphotometer, wenn der Unterbrecher (etwa eine rotierende Halbkreisscheibe) auf bequeme Weise in den Strahlengang des Erregungslichtes gebracht werden kann.

Als besonders geeignet hat sich das Spektralphotometer Modell 13 U von Perkin-Elmer erwiesen. Bei dem ursprünglichen Gerät Modell 13 handelt es sich um einen IR-Apparat — kenntlich an der auch für die

Fluorescenzspektroskopie wichtigen Reihenfolge Lichtquelle/Probe/Monochromator/Empfänger — der nach Auswechslung des Thermoelementes gegen einen Sekundärelektronenvervielfacher RCA 1 P 21 sowie durch andere Maßnahmen im UV verwendet werden kann.

Das Blockdiagramm Abb. 1 zeigt die optische Anordnung. Der Apparat registriert das Verhältnis I/I_0 oder die Differenz $I - I_0$ der Fluorescenzintensitäten der Lösungen in den Küvetten K und K_0. Durch

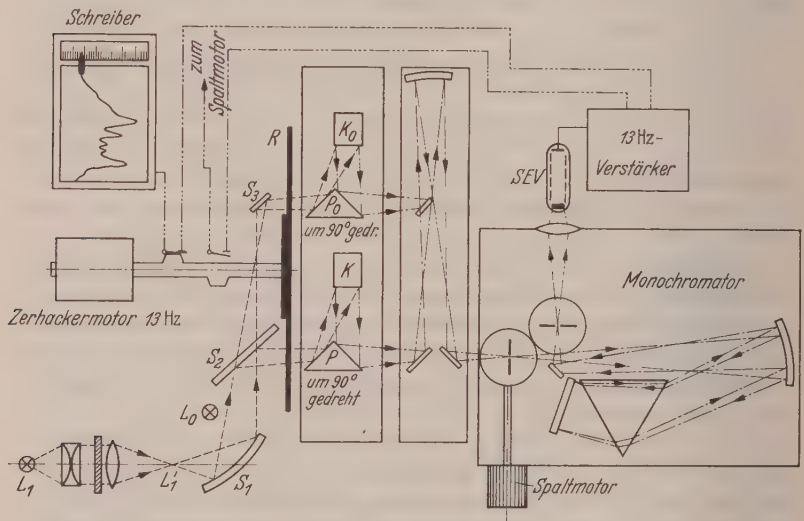


Abb. 1. Block-Diagramm des Perkin-Elmer-Spektralphotometers Modell 13 U, mit Reflexionszusatz, eingerichtet zum Messen von Fluorescenzspektren nach dem Zweistrahlprinzip: Der Konkavspiegel S_1 ist soweit geschwenkt, daß nicht das Licht von L_0 (der Lichtquelle für Absorptionsmessungen) sondern das gefilterte Erregungslicht von L_1 in den Apparat gelangt. Die Teilung des Lichtbündels erfolgt durch den Planspiegel S_2, der nur bis zur Höhe der optischen Achse reicht, so daß die obere Hälfte des Lichtbündels nach S_3 gelangt. Die Teilbündel werden durch den rotierenden Sektor R abwechselnd mit 13 Hz unterbrochen und erregen in diesem Takt die Fluorescenz in den Küvetten K_0 und K, und zwar unter einem mittleren Einfallswinkel von 30° durch die optisch bearbeitete Bodenplatte hindurch. Zu dem Zweck werden die Lichtbündel von den Oberflächen von P_0 und P_1 aus der Horizontalen in die vertikale Ebene und umgekehrt umgelenkt. ----- Anregungslicht; —·—·— Fluorescenzlicht; —·····— Elektrische Verbindungen

Multiplikation mit der spektralen Quantenverteilung $q_0(\tilde{\nu})$ des Fluorescenzlichtes des Vergleichsstandards in K_0 erhält man die spektrale Quantenverteilung des Fluorescenzlichtes der Probe in K,

$$q(\tilde{\nu}) = q_0(\tilde{\nu})\, I/I_0.$$

Im phasengesteuerten Resonanzverstärker wird nur das Wechsellicht von 13 Hz, also nur die Fluorescenz verstärkt. Eine möglicherweise zusätzlich auftretende Phosphorescenz wird nicht mitgemessen, da die Abklingzeit der Phosphorescenz im allgemeinen größer als $^1/_{13}$ sec ist.

In gleicher Weise werden alle langsamen Schwankungen des Erregungslichtes und der Empfindlichkeit des Apparates eliminiert. Raschere Schwankungen werden vom Tintenschreiber nicht mehr registriert. Ferner wird durch das Photometerprinzip eine etwaige Fluorescenz des Küvettenmaterials teilweise kompensiert.

Intensitätseichung

Zur Bestimmung der spektralen Empfindlichkeitsverteilung des Apparates bzw. zur Messung der spektralen Quantenverteilung der Fluorescenz der Vergleichsstandards standen als spektrale Strahlungsstandards eine Wolframbandlampe und ein UV-Standard zur Verfügung. Der Apparat wurde auf Einzelstrahlbetrieb geschaltet, der Reflexionszusatz entfernt, die Küvette K_0 bei L_1' aufgestellt und schräg von vorn unter einem Einfallswinkel von etwa 30° mit dem Erregungslicht bestrahlt. Nach der Messung des Spektrums $I_0(\tilde{\nu})$ wurde bei L_1' an Stelle der Küvette eine Blende aufgestellt, die von rückwärts mit den Strahlungsstandards bestrahlt wurde, und zwar aus einem so großen Abstand (> 1 m), daß das Spektrum des Standards innerhalb der Linearität der Intensitätsanzeige des Apparates mit der gleichen Einstellung gemessen werden konnte wie $I_0(\tilde{\nu})$.

Der einzige Unterschied in der Messung von Fluorescenz- und Standard-Licht liegt darin, daß das Licht des Strahlungsstandards nicht den ganzen Öffnungswinkel des Monochromators ausfüllt. Die spektrale Durchlässigkeit der optischen Anordnung hängt aber in bestimmter Weise vom Einfallswinkel auf den Eintrittsspalt ab. Zur Untersuchung des hierdurch bedingten Fehlers wurde das Strahlungsstandard hinter der Blende in allen drei Richtungen des Raumes verschoben und die dabei auftretende Änderung der Registrierkurve beobachtet. — Es zeigt sich, daß die Fehler innerhalb der Meßgenauigkeit liegen, weil Änderungen der spektralen Empfindlichkeitsverteilung erst bei großen Einfallswinkeln auftreten, bei denen die Absolutempfindlichkeit bereits sehr stark abgenommen hat.

Die Wolframbandlampe Type W2 KGV 321 von Philips, Eindhoven, besitzt einen hornförmigen Kolben, um ähnlich wie bei einer Raman-Lampe die Abstrahlung von reflektiertem Licht in Richtung des Meßstrahls zu unterdrücken. Die Lampe ist mit Argon gefüllt, um eine längere Lebensdauer beim Betrieb mit großen Stromstärken zu ermöglichen. Zum gelegentlichen kontrollierenden Vergleich der Eichwerte steht eine evakuierte Lampe gleicher Konstruktion zur Verfügung. Die Temperatur des Bandmaterials ist als Funktion der Stromstärke vom Hersteller gemessen worden. Diese Messungen erfolgten mit dem gleichen Lampengehäuse, das auch bei unseren Messungen verwendet wurde. Das spektrale Emissionsvermögen des für die Herstellung der Lampe

verwendeten Bandmaterials als Funktion der Temperatur ist von de Vos[22] gemessen worden. Dabei handelt es sich um Präzisionsmessungen, die gut mit den Ergebnissen früherer Messungen an Wolfram übereinstimmen. (Die Emissionsspektren lassen sich nicht durch Kurven für bestimmte Farbtemperaturen in befriedigender Weise annähern.) Das Absorptionsspektrum der Quarzfenster ist vor dem Einschmelzen gemessen worden.

Von de Vos wurde die Größe $E(\lambda)$ tabelliert. Wegen $E(\lambda)\,d\lambda = E(\tilde{\nu})\,d\tilde{\nu} = (nhc_0/\lambda)\cdot(-d\lambda/\lambda^2) \sim q(\tilde{\nu})\,d\lambda/\lambda^3$ sind die Tabellenwerte mit λ^3 zu multiplizieren, um $q(\tilde{\nu})$ zu erhalten.

Im violetten und ultravioletten Spektralbereich ist die Eichung der Sekundärstandards mit der Wolframbandlampe wegen des starken Intensitätsabfalls nicht mehr hinreichend genau, so daß nur noch der UV-Standard verwendet werden kann. Dieser ist eine Quecksilberlampe besonderer Bauart, also ein Linienstrahler mit Untergrund-Kontinuum.

Für das Verhältnis der Intensitätsmeßwerte $\alpha(\tilde{\nu})$ eines Kontinuumstrahlers (Vergleichsstandard) und α_L eines reinen Linienstrahlers an der Stelle $\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_L$ gilt

$$\frac{\alpha(\tilde{\nu})}{\alpha_L} = \frac{q(\tilde{\nu})}{q_L} \cdot \left(\frac{\Delta\tilde{\nu}}{B}\right) B.$$

B und $\Delta\tilde{\nu}$ sind die geometrische und spektrale Breite des Austrittsspaltes. Das Verhältnis $B/\Delta\tilde{\nu}$ ist eine Apparatefunktion und heißt die lineare Dispersion. Wir haben $B/\Delta\tilde{\nu}$ im ganzen sichtbaren Spektralbereich gemessen und mit Hilfe einer von von Keussler[7] angegebenen Formel ins UV extrapoliert. Die Formel enthält neben der Brechzahl des Prismenmaterials (Kristallquarz) als Funktion der Wellenlänge (die wir durch Interpolation von Literaturwerten[8] gewonnen haben) nur die Brennweite f der Hohlspiegel, den brechenden Winkel γ des Prismas und den Einfallswinkel e des Parallellichtbündels in das Prisma. Während f und γ genau bekannt sind, haben wir e durch Anpassung der theoretischen Kurve an die Meßpunkte der linearen Dispersion im Sichtbaren bestimmt. Man erkennt aus Abb. 2, daß die Meßpunkte durch die Anpassung dieses einen Parameters gut und ohne erkennbaren systematischen Fehler approximiert werden.

Die Messung der Intensitätsausschläge α_L für die verschiedenen Liniengruppen des UV-Standards erfolgte mit engem Eintritts- und weitem Austrittsspalt. Unter diesen Bedingungen tritt noch kein Fehler durch Beugung am Eintrittsspalt auf und der Apparat registriert statt eines spitzen Dreiecks ein Trapez, dessen Höhe sich genau ausmessen läßt. Die Intensitäten der Liniengruppen sind von Rössler[19] angegeben worden.

Die spektrale Empfindlichkeitsverteilung des Apparates besitzt ein Maximum bei 24000 cm^{-1} und ist bei 16000 und 32500 cm^{-1} auf 10% und bei 15000 und 33500 cm^{-1} auf 1% abgefallen. Im günstigen Überlappungsbereich von 23000 bis 28000 cm^{-1} stimmen die mit den beiden

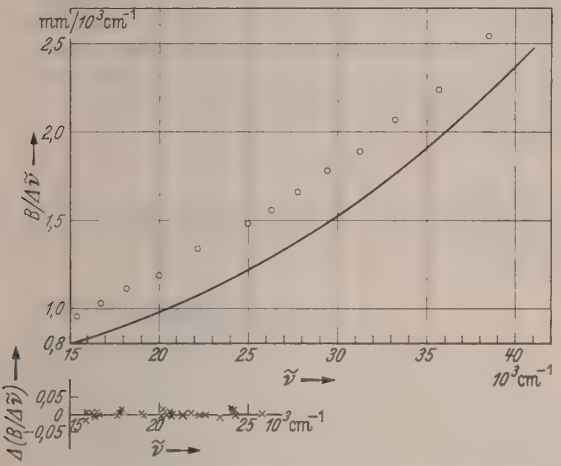


Abb. 2. Lineare Dispersion des Littrow-Monochromators mit Kristallquarzprisma zum Spektralphotometer 13 U. Die Kreuze x sind Meßpunkte, die aus dem mittleren Bildabstand des Eintrittsspaltes in der Ebene des Austrittsspaltes für Licht eng benachbarter Metalldampf- und Edelgaslinien bestimmt sind. Die Abstände werden mit einem Meßmikroskop gemessen, dessen Skala in Trommelteilen des Austrittsspaltes geeicht wird. Ausgezogene Linie: Berechnet nach Gl. (5) von Referenz[7]. Hohlkreise: Berechnet nach Angaben des Perkin-Elmer-Manuals, Vol. 1, Fig. 7

Strahlungsstandards erhaltenen Kurven auf $\pm 5\%$ überein. Dieser Fehler ist im wesentlichen durch die Streuung der Messungen mit dem UV-Standard bedingt.

Spektrometer mit Oscillographenanzeige

Für die Messung der Fluorescenzspektren stand ferner das schon bei früheren Arbeiten[13] verwendete Spektrometer von Förster u. Schön[5] zur Verfügung, das besonders für Messungen unterhalb 16000 cm^{-1} sowie für die Prüfung der zeitlichen Konstanz der Spektren verwendet wurde. Dabei handelte es sich um einen Apparat mit Prismenmonochromator, Sekundärelektronenvervielfacher, Gleichstromverstärker und Oscillographenanzeige, der die Aufnahme eines Fluorescenzspektrums innerhalb weniger Sekunden gestattete.

Die Fluorescenz wird mit zwei Quecksilberdampf-Hochdrucklampen Type Hanau S 81 erregt. Das Erregungslicht trifft die Küvette beiderseits unter einem Winkel von 30° zur Normalenrichtung eines Küvettenfensters. Die Fluorescenz wird in Richtung dieser Normalen gemessen.

Um photochemische Zersetzungsreaktionen in der Probe hintanzuhalten, können Verschlüsse in die Strahlengänge gebracht werden, die das Erregungslicht nur während der Messungen freigeben.

Der fluorescierende Bereich der Lösung wird mit einer Quarzglaslinse auf den Eintrittsspalt des Monochromators abgebildet. Der Einfach-Spiegelmonochromator der Fa. Leiss, Berlin, kann wahlweise mit einem Kristallquarz- oder Flintglas-Prisma ausgerüstet werden. Es standen ein rotempfindlicher und ein blauempfindlicher Sekundärelektronenvervielfacher zur Verfügung (Maurer Type Vp 690 A/e und Vp u.v. 690 I).

Meßgenauigkeit

Der relative Fehler der Intensität in den Spektren der Vergleichsstandards dürfte im Sichtbaren 1,5% vom maximalen Intensitätswert der einzelnen Standards betragen. Im IR und UV dürfte er auf 5%

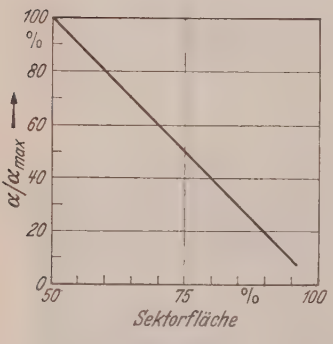


Abb. 3

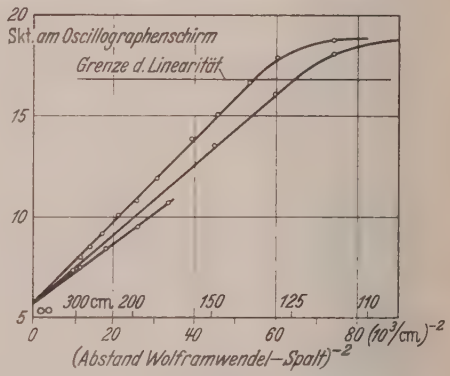


Abb. 4

Abb. 3. Prüfung der Linearität der Intensitätsanzeige des Spektralphotometers 13 U mit Hilfe eines rotierenden Sektors von 200 Hz, bei L_1 (vgl. Abb. 1) in den Strahlengang gebracht, Apparat auf Einzelstrahlbetrieb umgestellt

Abb. 4. Prüfung der Linearität der Intensitätsanzeige des im Text genannten automatischen Spektrometers mit Oscillographenanzeige durch Veränderung des Abstandes zwischen einer Glühlampe und einer am Küvettenort aufgestellten Blende

ansteigen. Im IR beruht der höhere Fehler im wesentlichen auf dem Rauschen des Sekundärelektronenvervielfachers, im UV auf der weniger genauen Eichung mit dem UV-Standard.

Die Linearität der Intensitätsanzeige ist bei beiden verwendeten Apparaten innerhalb bestimmter Meßbereiche mit hinreichender Genauigkeit gegeben (vgl. Abb. 3 u. 4). Die Linearität ist aber nur bei der (für die Eichung der Vergleichsstandards notwendigen) Verwendung von Einzelstrahlgeräten erforderlich und nicht bei der Messung von Fluorescenzspektren mit Hilfe von Vergleichsstandards in Spektralphotometern, die nach dem „optical-null"-Prinzip arbeiten[9].

Zusätzliche Fehler können durch ungenügend gefiltertes Erregungslicht auftreten. Abb. 8 (S. 14) zeigt, wie die Intensität der kurzwelligen Schwingungsbande der Anthracen-Fluorescenz bei 26500 cm $^{-1}$ durch das Licht nicht vollständig ausgefilterter Linien der Erregungslichtquelle (teils Hg-Linien, teils Linien des Grundgases Argon) in ihrer Intensität erhöht werden kann. Als Erregungslichtquellen wurden die Quecksilberhochdrucklampen Hanau S 81 und Osram HQA 500 verwendet. Die Erregungslinien wurden im parallelen Strahlengang von Quarzglas-Doppelkondensoren ausgefiltert. Es wurden folgende Filterkombinationen verwendet:

22.9 kK bzw. 436 mμ: 4 mm GG 3 + 3 mm BG 12 (Schott)

27.4 kK bzw. 366 mμ: 2 mm BG 12 + 2 mm UG 2 (Schott)

31.9 kK bzw. 313 mμ: 2 mm UG 11 (Schott) + K_2CrO_4-Lösung.

Das Produkt aus Konzentration und Schichtdicke der Lösung von K_2CrO_4 in 0,05 n NaOH wurde auf $2 \cdot 10^{-3}$ cm · Mol/l eingestellt.

Vergleichsstandards

Chemisches. Die für die Herstellung der Vergleichsstandards verwendeten Substanzen und Lösungsmittel wurden wie folgt erhalten und gereinigt:

4-Dimethylamino-4'-nitrostilben wurde dargestellt durch Kondensation von p-Dimethylaminobenzaldehyd mit p-Nitrophenylessigsäure. Die Reinigung erfolgte durch Umkristallisation aus Alkohol bis zum Schmelzpunkt von 256° C.

m-Dimethylaminonitrobenzol wurde der chemischen Präparatensammlung des Instituts entnommen und durch Umkristallisation aus einem Aceton-Benzolgemisch als orangerote Prismen vom Schmelzpunkt 59–60° C erhalten.

3-Aminophthalimid wurde hergestellt durch Verschmelzen von 3-Nitrophthalsäure mit Ammoniumrhodanid bei 170° C[8]. Zur Reinigung wurde das Imid zweimal aus Äthanol bis zum Schmelzpunkt von 260° C umkristallisiert.

Chininsulfat wurde von der Fa. Schuchardt bezogen. Aus dem Salz wurde das Chinin durch verdünnte Ammoniaklösung ausgefällt, im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und als Chinin in 0,1 n Schwefelsäure eingewogen.

β-Naphthol wurde als p.a.-Präparat von der Fa. E. Merck bezogen.

Anthracen (Riedel-DeHaën, rein) wurde heiß chromatographisch gereinigt. Als Lösungsmittel wurde p.a. Toluol verwendet. Die Säule war mit Aluminiumoxyd (Fabrikat Woelm, Akt.-Stufe I) gefüllt; der Schmelzpunkt lag bei 214° C.

o-Dichlorbenzol stammte von der Fa. Schuchardt und enthielt keine fluorescierenden Bestandteile. Es wurde zweimal destiliert.

Benzol, p.a. von der Fa. E. Merck, wurde über Natriumdraht getrocknet und destilliert.

n-Hexan wurde mehrere Stunden mit Chlorsulfonsäure unter Rückflußkühlung gekocht, 3mal mit 10% iger Natronlauge gewaschen, zuletzt mit Wasser. Es wurde über Natriumsulfat getrocknet und über Natriumdraht rektifiziert.

Weiterhin wurden verwendet: *0,1 n Schwefelsäure* der Fa. E. Merck; *0,1 m Standardacetatpuffer* der Fa. E. Merck, *Methanol* p.a.

Fluorescenzspektren

In der Tabelle sowie in Abb. 5 sind die Vergleichsstandards und deren Fluorescenzspektren angegeben. Die Fluorescenzbanden sind breit, nicht strukturiert und überdecken lückenlos etwa den Bereich von

Tabelle. *Vergleichsstandards*

4-Dimethylamino-4′-nitrostilben 10^{-3} molar in o-Dichlorbenzol Raumtemperatur		m-Dimethylamino-nitrobenzol 10^{-4} molar in 30 Vol-% Benzol, 70 Vol-% Hexan. Raumtemperatur		3-Aminophthalimid $5 \cdot 10^{-4}$ molar in 0,1 n H_2SO_4 Raumtemperatur		Chinin, 10^{-3} molar in 0,1 n H_2SO_4 Raumtemperatur		β-Naphthol $2 \cdot 10^{-4}$ molar in Standardacetatpuffer (Merck) (0,020 ± 0,001) n					
$\tilde{\nu}$ 10^3 cm^{-1}	q/q max %	$\tilde{\nu}$ 10^3 cm^{-1}	q/q_{max} %	$\tilde{\nu}$ 10^3 cm^{-1}	q/q max %	$\tilde{\nu}$ 10^3 cm^{-1}	q/q_{max} %	$\tilde{\nu}$ 10^3 cm^{-1}	q/q_{max} in Prozenten 20° C	21° C	22° C	23° C	24° C	25° C
10,5	12,5	12	2,0	14	1,5	15	0	18,5	–	–	–	–	–	–
10,75	18,5	12,25	4,0	14,25	3,0	15,25	1,5	18,75	–	–	–	–	–	–
11	24,5	12,5	6,0	14,5	5,0	15,5	3,0	19	6,0	6,0	6,0	6,0	6,5	6,5
11,25	32,5	12,75	8,5	14,75	7,5	15,75	4,5	19,25	7,0	7,0	7,0	7,0	7,5	8,0
11,5	41,5	13	11,0	15	10,0	16	6,0	19,5	8,5	8,5	8,5	9,0	9,0	9,5
	50,5		13,5		13,0		7,5		10,0	10,5	10,5	11,0	11,5	12,0
12	60,0	13,5	17,0	15,5	16,0	16,5	9,5	20	12,5	13,0	13,0	13,5	14,0	14,5
	70,5		20,0		19,0		11,5		15,5	16,0	16,0	16,5	17,0	17,5
12,5	80,5	14	23,5	16	22,0	17	14,0	20,5	19,0	19,5	19,5	20,0	20,5	21,0
	89,0		27,5		25,5	17,25	16,0		23,0	23,5	24,0	24,5	25,0	25,5
13	95,0	14,5	31,0	16,5	29,5	17,5	18,0	21	27,5	28,0	28,5	29,5	30,0	30,5
	98,5		35,5	16,75	33,5		20,5		33,0	33,5	34,0	35,0	35,5	36,5
13,5	100,0	15	40,5	17	38,5	18	24,0	21,5	39,0	39,5	40,0	41,0	42,0	43,0
	98,0		45,0		44,0		28,5		45,0	45,5	46,0	47,0	48,0	49,5
14	94,0	15,5	50,0	17,5	50,0	18,5	34,5	22	51,5	52,0	52,5	53,5	55,0	56,5
	88,0		55,5		56,5		40,5		58,0	58,5	59,5	60,5	62,0	63,5
14,5	81,0	16	61,5	18	65,0	19	46,0	22,5	64,5	65,0	66,0	67,5	68,5	70,0
	72,0		68,0		73,0		52,5		70,5	71,5	72,5	74,0	75,0	76,5
15	61,5	16,5	73,0	18,5	82,5	19,5	58,5	23	76,0	77,0	78,0	79,5	81,0	82,5
	51,0		78,0		90,0		65,0		81,0	82,0	83,0	84,5	86,0	87,5
15,5	41,0	17	82,5	19	95,0	20	71,5	23,5	84,5	85,5	86,5	88,0	89,5	91,0
	32,0		87,0		98,5		78,5		86,5	87,5	88,5	90,0	91,5	93,0

(Fortsetzung)

16	24,0	17,5	91,5	19,5	100,0	20,5	84,5	24	86,5	87,5	89,0	90,0	91,5	93,0
	17,5		95,0		98,5		90,0		85,5	86,5	87,0	88,5	90,0	91,5
16,5	13,0	18	97,5	20	94,5	21	95,0	24,5	82,5	83,5	84,5	86,0	87,5	89,0
	9,0		99,5		87,5		98,5		79,0	79,5	80,5	82,0	83,0	84,0
17	6,0	18,5	99,5	20,5	77,5	21,5	100,0	25	75,0	75,5	76,0	77,0	78,0	79,0
	4,0		97,5		66,0		99,5		70,0	70,5	71,0	72,0	73,0	74,0
17,5	2,5	19	93,5	21	53,0	22	98,0	25,5	66,0	66,5	67,0	68,0	69,0	69,5
	2,0		87,0		39,5		94,5		62,5	62,5	63,0	64,0	65,0	65,5
18	1,5	19,5	80,0	21,5	28,0	22,5	89,0	26	60,5	61,0	61,0	62,0	62,5	63,0
			71,5		17,5		82,5		60,5	61,0	61,0	62,0	62,5	62,5
Max.		20	61,0	22	11,0	23	74,0	26,5	63,0	63,0	63,5	64,0	64,5	65,0
13,5	100,0		51,0		6,0		65,5		67,5	67,5	67,5	68,5	69,0	69,5
		20,5	41,5	22,5	3,0	23,5	55,5	27	73,0	73,0	73,0	74,0	74,5	75,0
			32,5		1,5		46,0		79,5	79,5	79,5	80,5	81,0	81,0
		21	23,5	23	1,0	24	37,5	27,5	87,0	87,0	87,0	87,5	87,5	87,5
			16,0				29,5		93,0	93,0	93,0	93,5	93,5	94,5
		21,5	10,5	Max.		24,5	21,0	28	98,0	98,0	98,0	98,0	98,0	98,5
			6,0	19,5	100,0		15,0		100,0	100	100,0	100	100,0	100,0
		22	3,0			25	10,5	28,5	98,0	98,0	98,0	98,0	98,0	98,0
			2,0				6,5		93,0	93,0	93,0	93,0	93,0	93,0
		22,5	1,5			25,5	4,0	29	86,0	86,0	86,0	86,0	86,0	86,0
							2,5		76,0	76,0	76,0	76,0	76,0	76,0
		Max.				26	1,0	29,5	60,5	60,5	60,5	60,5	60,5	60,5
		18,4	100,0						42,0	42,0	42,0	42,0	42,0	42,0
						Max.		30	22,0	22,0	22,0	22,0	22,0	22,0
						21,6	100,0		9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0
								30,5	—	—	—	—	—	—
								Max. 1						
								23,9	87,0	88,0	89,0	90,5	92,0	93,5
								Max. 2						
								28,2	100	100	100	100	100	100

10000 bis 30000 cm^{-1}. Mit Ausnahme des β-Naphthols überschneiden sich die langwellige Absorptionsbande und die (mit dem Maximum auf gleiche Höhe gezeichnete) Fluorescenzbande bei Werten $q < 10\%$. Die Reabsorption des Fluorescenzlichtes führt deshalb bei geringen Änderungen der Geometrie der optischen Anordnung zu keiner Änderung des äußeren Fluorescenzspektrums.

Die große Stokessche Rotverschiebung der Fluorescenz beruht in allen Fällen auf dem Franck-Condon-Prinzip, das in verallgemeinerter Form besagt, daß die Lage und der Bewegungszustand der Atomkerne

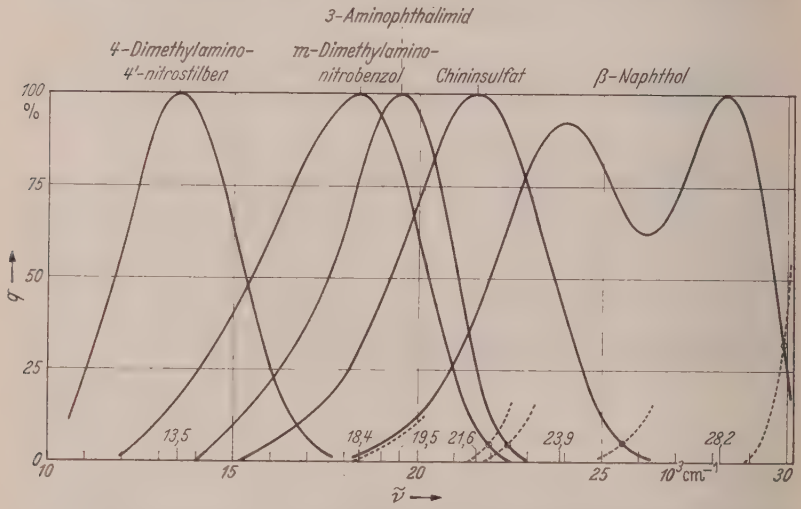


Abb. 5. Fluorescenzspektren der Vergleichsstandards aus Tab. 1, gemessen in Richtung der Normalen eines Quarzglas-Küvettenfensters, erregt unter einem mittleren Einfallswinkel von 30° zu dieser Normalen mit dem Licht der Hg-Linien bei 366 mμ bzw. 27400 cm^{-1}, ausgenommen β-Naphthol mit 313 mμ bzw. 32000 cm^{-1}. Aufgetragen ist die relative spektrale Quantenverteilung q (in Prozenten) als Funktion der Wellenzahl $\tilde{\nu}$ (in 1000 cm^{-1}). Auf der Abszisse sind die Wellenzahlen der Fluorescenzmaxima angegeben. Die gestrichelten Linien stellen die langwelligen Ausläufer der Absorptionsspektren dar und markieren den Schnittpunkt mit dem Fluorescenzspektrum für den Fall, daß das Fluorescenzmaximum mit dem Absorptionsmaximum auf gleiche Höhe gezeichnet wird

eines Systems während eines Elektronenübergangs erhalten bleiben. In der Zeit zwischen der Absorption und der Emission stellt sich jedoch eine neue Kernkonfiguration ein, die in den hier vorliegenden Fällen von der ursprünglichen stark verschieden ist (Dipol-Dipol-Orientierung[12], Photodissoziation[3] usw.).

Beim β-Naphthol ist der neue Gleichgewichtszustand bis zur Emission des Fluorescenzlichtes noch nicht vollständig erreicht. Mit zunehmender Pufferkonzentration und mit zunehmender Temperatur nimmt die Konzentration des Naphtholations und damit die Intensität der zugehörigen

Fluorescenzbande bei 23900 cm^{-1} zu. Deshalb ist das Fluorescenzspektrum der β-Naphthollösung in der Tabelle für verschiedene Temperaturen angegeben. Zwischen diesen Werten kann linear interpoliert werden (Abb. 6, 7).

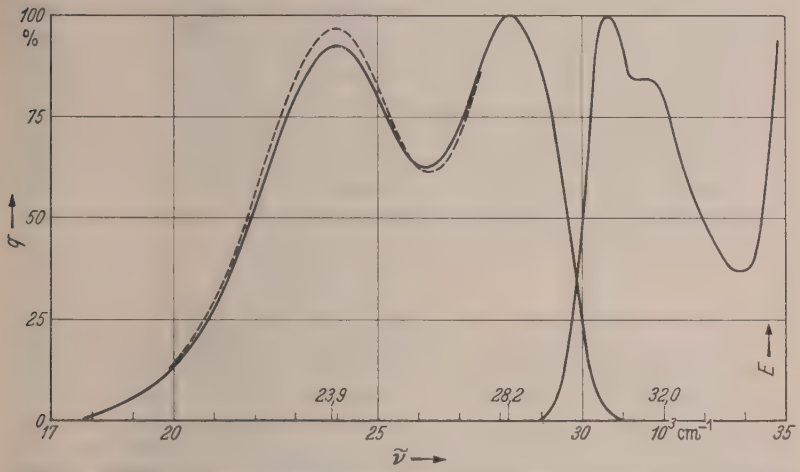


Abb. 6. Der Einfluß der Acetatpufferkonzentration auf das Fluorescenzspektrum von β-Naphthol bei 24,3° C. Ausgezogene Linie 0,020 n, fällt innerhalb der Meßgenauigkeit mit 0,021 n zusammen. Gestrichelte Linie 0,022 n

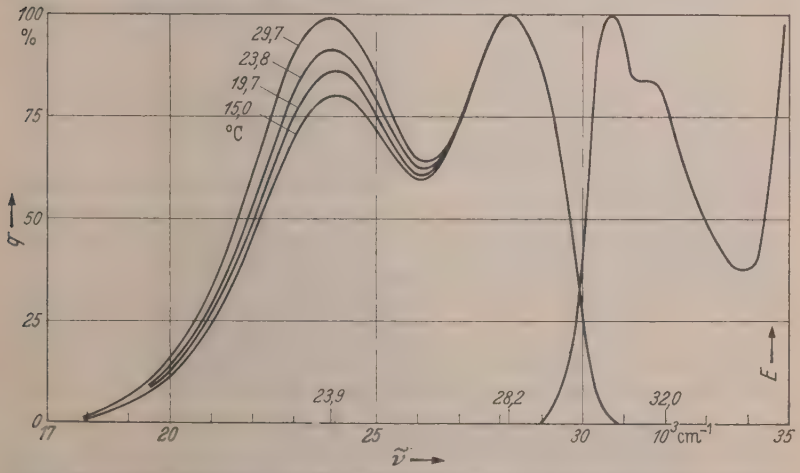


Abb. 7. Temperaturabhängigkeit des Fluorescenzspektrums von β-Naphthol in 0,02 n Standardacetatpuffer

Bis auf die Acetatpufferkonzentration, die auf 5% richtig sein muß, sind bei allen anderen Konzentrationsangaben Fehler von $\pm$ 10% ohne Einfluß auf die spektrale Quantenverteilung der Fluorescenz. Es ändert

sich lediglich die Gesamtintensität der Fluorescenz, und zwar proportional mit der Konzentration der fluorescierenden Komponente. Eine Konzentrationslöschung tritt in keinem Fall in Erscheinung. Ebenso führt eine längere Bestrahlung der Lösung des 4-Dimethylamino-4′-nitrostilbens zwar zu einer allmählichen geringfügigen Abnahme der Intensität, aber nicht zu einer Änderung der spektralen Quantenverteilung der Fluorescenz. In allen anderen Fällen wird überhaupt keine zeitliche Änderung der Fluorescenz beobachtet.

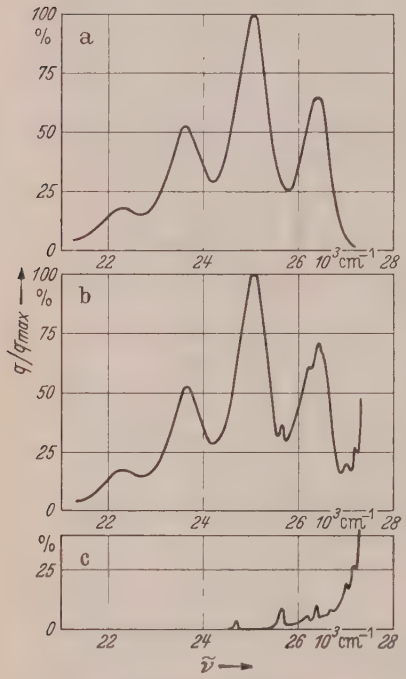


Abb. 8. Fluorescenzspektrum einer $4 \cdot 10^{-5}$ m Lösung von Anthracen in Methanol, *a* erregt mit 313 mμ, *b* erregt mit 366 mμ. Kurve *c* ist unter den gleichen Bedingungen wie *b* erhalten, jedoch mit reinem Methanol statt der Lösung in der Küvette; *c* stellt daher den Anteil des gestreuten, nicht vollständig ausgefilterten Lichtes der Erregungslichtquelle HQA 500 dar, um den *b* gegenüber *a* verfälscht ist

Ein Vergleich mit den Ergebnissen anderer Autoren ist nur beim Chininsulfat möglich. Das in dieser Arbeit angegebene Spektrum stimmt innerhalb der Fehlergrenze von 1,5% der Maximalintensität mit dem von Kortüm u. Hess[9] angegebenen überein. Diese beiden Spektren liegen zwischen denjenigen, die wir vor einigen Jahren bei unseren ersten Messungen erhalten hatten[1,14] und bei denen wir noch eine Fehlergrenze von $\pm 5\%$ bzw. $\pm 2\%$ zulassen mußten. Die Reproduzierbarkit ist besser als 1%.

Für die Prüfung und zum Vergleich der Arbeitsweise von Fluorescenzspektrometern wird gelegentlich auch das Anthracen-Spektrum angegeben[4,9]. Abb. 8a zeigt die spektrale Quantenverteilung der Anthracen-Fluorescenz bei Anregung mit dem Licht der Hg-Linien bei 313 mμ. Abb. 8b u. 8c sind im vorhergehenden Kapitel diskutiert worden.

Absolutintensitäten

Zur Aufstellung einer allgemeinen Intensitätsskala kann man die Spektren der Vergleichsstandards aneinander anschließen. Der Anschluß erfolgt mit Hilfe der Schnittpunkte der Registrierkurven.

Die Wellenzahl des Schnittpunktes der Fluorescenzspektren zweier Vergleichsstandards hängt trotz gleichbleibender Einstellung des Apparates

von der optischen Anordnung sowie in zum Teil sehr empfindlicher Weise von der Zusammensetzung und der Temperatur der Probe ab. Einige Effekte, die hierbei eine Rolle spielen, werden im folgenden aufgeführt. Diese Darlegungen sollen verdeutlichen, daß der Vergleich der Fluorescenzintensität verschiedenartiger Proben mit Hilfe spektroskopischer Intensitätsmessungen im allgemeinen nur mit wesentlich geringerer Genauigkeit möglich ist als die Messung der spektralen Quantenverteilung. Da die sogenannten „absoluten Intensitätsskalen" Apparatefunktionen sind, sollten vergleichende fluorescenzspektroskopische Intensitätsmessungen stets an der gleichen Apparatur und unter peinlicher Konstanthaltung der Meßbedingungen erfolgen. Die Genauigkeit läßt sich wesentlich erhöhen, wenn der Apparat zu diesem Zweck als Fluorimeter betrieben wird (s. o.).

Einfluß der Bandenform

Die Quantenausbeute ist das Verhältnis der Anzahl der emittierten und absorbierten Quanten. Die relative Gesamtintensität ist daher auf die Extinktion des Erregungslichtes zu beziehen. Im Grenzfall geringer Extinktion und geringer Schichtdicke nimmt die Fluorescenzintensität proportional mit dem Extinktionskoeffizienten zu. Im Grenzfall starker Absorption ist die Fluorescenzintensität von ε unabhängig. Das tatsächliche Verhalten der Lösungen liegt zwischen diesen Grenzfällen. Die rechnerische Korrektur ist im allgemeinen schwierig. Die ständige Verwendung von hinreichend dünnen Küvetten ist daher wünschenswert aber umständlich[1]. Änderungen in der Konzentration oder Temperatur der Probe können das Absorptionsspektrum und damit die Extinktion des Erregungslichtes ändern. Wenn die Erregungslinie in eine Bandenflanke trifft, können geringe Verschiebungen der Bande große Änderungen der Fluorescenzintensität bewirken.

Die Quantenausbeute ist der Gesamtintensität und nicht der Maximalintensität des Fluorescenzspektrums einer Probe proportional. Zum Intensitätsvergleich sind daher nicht die Höhen der Banden, sondern die Flächen unter den Banden zu bestimmen. Die Bandenflanken können durch Streulicht überlagert werden.

Das Fluorescenzspektrum wird durch das Absorptionsspektrum teilweise überdeckt. Das Fluorescenzlicht wird deshalb teilweise in der Probe reabsorbiert. Wenn man innere relative spektrale Quantenausbeuten vergleichen will, muß man die Reabsorption rechnerisch eliminieren[1]. Das reabsorbierte Licht bedingt eine Sekundärfluorescenz, deren Einfluß gleichfalls rechnerisch eliminiert werden kann[2].

Zur Messung der inneren Quantenausbeute in verdünnten Lösungen sollte auf die Konzentration Null extrapoliert werden. Dadurch wird die Wechselwirkung zwischen den gelösten Molekülen eliminiert. Die

Extrapolation ist überdies bei der Anwendung des Beerschen Gesetzes und bei endlicher Spaltbreite grundsätzlich erforderlich[17]. Die Extrapolation dürfte am besten in einem $(\int q(\tilde{\nu})\, d\tilde{\nu}/c;\ c)$-Diagramm erfolgen.

Einfluß der Brechzahl

Von dem in der Lösung emittierten Fluorescenzlicht tritt nur ein Teil in den Spalt des Monochromators. Durch die abbildende Optik ist der Raumwinkel sowohl außerhalb der Küvette als auch noch im Küvettenfenster festgelegt, in den das Fluorescenzlicht eintreten muß, damit es in die Meßapparatur gelangt. Der Raumwinkel in der Lösung hängt daher von der Brechzahl der Lösung ab. Je größer die Brechzahl, desto größer ist der Öffnungswinkel. Die gemessenen Fluorescenzintensitäten in verschiedenen Lösungsmitteln sind proportional dem Quadrat dieser Brechzahlen. — Hierzu treten noch andere Fehler, die durch die Abhängigkeit der optischen Abbildung von der Brechzahl bedingt sind. Die entsprechenden Korrekturfaktoren sind gleichfalls von der Größenordnung 1.

Die Reflexionsverluste an der Grenzfläche Luft/Küvettenfenster sind durch die optische Anordnung des Apparates bedingt. Das gilt aber nicht für die Reflexionsverluste an der Grenzfläche Lösung/Küvettenfenster. Hierfür soll im folgenden eine nützliche Abschätzung gegeben werden.

Für das Amplitudenverhältnis von auffallendem zu reflektiertem Licht gilt nach Sommerfeld[21]

$$R_{p,s} = \frac{n-1}{n+1}\,(1 \pm \alpha^2/n). \tag{1}$$

Das positive und das negative Vorzeichen gelten für den parallel (p) bzw. senkrecht (s) zur Einfallsebene polarisierten Strahl. Für das erregende Licht ist n die Brechungszahl für den Übergang vom Glas in die Lösung, beim Fluorescenzlicht ist das Umgekehrte der Fall; α ist stets der Einfallswinkel. Gl. (1) ist eine Näherung zweiten Grades der Fresnelschen Formeln für schräge Incidenz in bezug auf α. In den Fresnelschen Formeln ist $\sin(\alpha \pm \beta) = \alpha \pm \beta - (\alpha \pm \beta)^3/3!$ gesetzt worden. Für $\alpha \pm \beta = 1$ beträgt das nächste Glied in dieser Entwicklung, nämlich $(\alpha \pm \beta)^5/5!$ nur $2\,\%$ des vorhergehenden. Gl. (1) ist eine gute Näherung für Einfallswinkel, die kleiner oder etwa gleich $40°$ sind. An der betrachteten Grenzfläche treten aber Strahlen mit einem größeren Einfallswinkel nicht oder nur in sehr geringem Maße auf. Das Erregungslicht wird ja an der Phasengrenze Luft/Glas zum Einfallslot hin gebrochen.

An der Grenzfläche Lösung/Glas ändert sich die Brechzahl um weniger als etwa $10\,\%$. Aus Gl. (1) folgt näherungsweise

$$R_{p,s} = (n-1)\,(1 \pm \alpha^2)/2. \tag{2}$$

Die reflektierten Intensitäten verhalten sich wie die Amplitudenquadrate,

$$R_{p,s}^2 = (n-1)^2\,(1 \pm \alpha^2)^2/4. \qquad (3)$$

In Gl. (3) ist es nicht von Belang, ob n die Brechzahl für den Übergang Glas/Lösung oder Lösung/Glas bedeuten soll. Mit $n = 1 \pm 0{,}1$ und $\alpha = 2/3$, das sind etwa 40°, ist

$$R_p^2 = 0{,}01\,(1 + 4/9)^2/4 = 0{,}005, \qquad (4)$$

$$R_s^2 = 0{,}01\,(1 - 4/9)^2/4 = 0{,}001. \qquad (5)$$

Der Fehler durch Änderung der Reflexionsverluste ist also immer kleiner als 1%. Dieser Einfluß auf die Genauigkeit der Intensitätsmessungen kann vernachlässigt werden.

Die Brechzahl beeinflußt neben der äußeren auch die innere spektrale Quantenausbeute[4], und zwar sowohl durch den Faktor des inneren Feldes als auch unmittelbar durch die Änderung der Elektronenstruktur und der Übergangsmomente.

Mit der Brechzahl des Lösungsmittels ändert sich die Amplitude und die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes in der Lösung. Damit ändern sich auch die Wahrscheinlichkeiten für den Absorptions- und Emissions-Prozeß. Diese nur von der Brechzahl des Lösungsmittels abhängigen Korrekturfaktoren[16] werden als „Faktor des inneren Feldes" bezeichnet. Sie sind von der Größenordnung 1. Für den Absorptionsprozeß beispielsweise weicht der nach der Theorie von Onsager[15] berechnete Faktor um weniger als 4% von 1 ab, wenn die Brechzahl zwischen 1 und 1.7 liegt[11]. Diese Bedingung ist hier stets erfüllt.

Die Änderung des Übergangsmomentes ist durch das Reaktionsfeld bedingt, das vom umgebenden Dielektrikum am Ort des angeregten Moleküls induziert wird und dessen Größe von der Brechzahl des Lösungsmittels abhängt (vgl. [4]). Dieser Effekt ist aber bereits Gegenstand von Untersuchungen in der Fluorescenzspektroskopie und nicht Gegenstand der Meßtechnik. Es sei aber darauf hingewiesen, daß beim Vergleich von Absorptions- und Emissionsspektren streng genommen nicht die Funktionen $\varepsilon(\tilde{\nu})$ und $q(\tilde{\nu})$, sondern die daraus zu berechnenden Übergangsmomente oder Oscillatorstärken gegenüberzustellen sind[4].

Zusammenfassung

Die Banden in den Fluorescenzspektren von Lösungen organischer Verbindungen sind meist schwach und breit und gelegentlich eine Funktion der Bestrahlungsdauer durch das Erregungslicht. Zur Messung von Fluorescenzspektren sind daher rasch registrierende, hochempfindliche lichtelektrische Spektrometer besonders geeignet. Die Gesichtspunkte werden dargelegt, die bei der Verwendung handelsüblicher UV-Spektralphotometer in der Fluorescenzspektroskopie zu beachten sind.

Es werden fluorescierende Lösungen ausgewählt, die als sekundäre Strahlungsstandards dienen und deren Fluorescenzspektren gemeinsam mit denen der Proben gemessen werden. Auf diese Weise wird der Meßvorgang vereinfacht und einige Fehlerquellen werden eliminiert, die in der Fluorescenzspektroskopie im Vergleich zur Absorptionsspektroskopie zusätzlich auftreten.

Wir danken Herrn Prof. Dr. Th. Förster herzlich für viele wertvolle Hinweise und Diskussionen, und der Deutschen Forschungsgemeinschaft ebenso wie dem Fonds der Chemischen Industrie für großzügige Beihilfen.

Literatur

[1] Blankenstein, I.: Diplomarbeit, Stuttgart 1955. — [2] Bodó, A., I. Ketskeméty: Acta physica Acad. Sci. hung. **7**, 207 (1957). — [3] Förster, Th.: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **54**, 42, 531 (1950). — [4] Förster, Th.: Fluorescenz organischer Verbindungen. Göttingen 1951. — [5] Förster, Th., u. J. Schön: unveröffentlicht. — [6] Kauffmann, H., u. A. Beisswenger: Ber. dtsch. chem. Ges. **36**, 2497 (1903). — [7] Keussler, V. von: Optik **13**, 317 (1956). — [8] Kohlrausch, F.: Prakt. Physik Stuttgart 1956. — [9] Kortüm, G.: Colorimetrie, Photometrie und Spektrometrie, 3. Auflage, Berlin 1955. — [10] Kortüm, G., u. W. Hess: Z. physik. Chem. N. F. **19**, 142 (1959). — [11] Lippert, E.: Dissertation, Freiburg Br. 1951. — [12] Lippert, E.: Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. phys. Chem. **61**, 962 (1957). — [13] Lippert, E., u. F. Moll: Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **58**, 718 (1954). — [14] Nägele, W.: Diplomarbeit, Stuttgart 1956. — [15] Onsager, L.: J. Amer. chem. Soc. **58**, 1486 (1936). — [16] Person, W. B.: J. Chem. Phys. **28**, 319 (1958). — [17] Ramsay, D. A.: J. Amer. chem. Soc. **74**, 72 (1952). — [18] Rea, D. G.: J. opt. Soc. America **49**, 90 (1959). — [19] Rössler, F.: Ann. Physik, 6. Folge, **10**, 177 (1952). — [20] Rosenbaum, E. J., H. Cerato and J. L. Lauer: J. opt. Soc. America **42**, 670 (1952). — [21] Sommerfeld, A.: Optik, Wiesbaden 1950. — [22] De Vos, J. C.: Dissertation Amsterdam 1953.

Doz. Dr. E. Lippert, Laboratorium für physikalische Chemie der Technischen Hochschule, Stuttgart N, Wiederholdstraße 15

Aus dem Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie
der Technischen Hochschule Karlsruhe

Anwendungsmöglichkeiten der Mikrowellenspektroskopie für die qualitative und quantitative Analyse

Von
WERNER ZEIL

Mit 6 Textabbildungen

(Eingegangen am 18. Mai 1959)

Die Mikrowellenspektroskopie (MWS) hat im letzten Jahrzehnt erhebliche Erfolge auf dem Gebiet der Bestimmung von Molekülstrukturen, insbesondere von Bindungsabständen und Valenzwinkeln erzielt. Eine der bemerkenswertesten Strukturbestimmungen, die mit Hilfe der MWS durchgeführt wurde, war die vollständige Analyse der Mikrowellenspektren von verschieden deuterierten Pyridinen und die exakte Festlegung aller Bindungsabstände und Valenzwinkel durch BAK u. Mitarb.[1]. In dieser Arbeit soll jedoch nicht über die MWS als Hilfsmittel zur Strukturbestimmung berichtet werden, da hierüber auch im deutschsprachigen Schrifttum bereits referiert wurde[5]. Sie soll vielmehr in gedrängter Form einen Überblick über die Möglichkeiten einer Anwendung der MWS auf analytische Probleme geben. Die Ausführungen stützen sich im wesentlichen auf einige Arbeiten amerikanischer Autoren[2,5,9–11].

Theoretische und experimentelle Grundlagen der MWS[5]

Die MWS ist ein Zweig der Hochfrequenzspektroskopie, d. h. ein Mikrowellenspektrometer arbeitet nicht nach den klassischen Prinzipien eines Spektrometers in den optischen Bereichen, sondern von der Strahlungsquelle bis zum Strahlungsempfänger werden nur Hoch- und Höchstfrequenzbauteile verwandt. Die MWS ist vom molekülphysikalischen Standpunkt aus das Endglied in der Reihe:

Spektroskopie der Elektronensprünge (Ultraviolett- und Sichtbarer Spektralbereich),

Spektroskopie der Molekülschwingungen (Infrarot- und Raman-Spektroskopie),

Spektroskopie der Molekülrotationen (Mikrowellenspektroskopie).

In der MWS werden also Rotationsspektren vermessen. Bereits aus dieser Tatsache ist ersichtlich, daß die MW-Spektren wesentlich einfacher sind als die Schwingungsspektren bzw. Rotationsschwingungsspektren und

die Elektronensprungspektren. Rotationsspektren lassen sich nur im Gaszustand messen, wobei ein Gasdruck von einigen 10^{-2} mm Hg zweckmäßigerweise nicht überschritten wird. Dies und die Tatsache, daß zur Absorption der MW-Strahlung, d. h. zur Wechselwirkung zwischen Molekül und elektromagnetischer Strahlung, ein permanentes elektrisches oder magnetisches Moment des Moleküls vorhanden sein muß, begrenzt von vornherein die Anwendungsmöglichkeiten der MWS auf Stoffe, die einen Dampfdruck von mindestens 10^{-3} mm Hg und ein permanentes elektrisches Dipolmoment besitzen. Eine Ausnahme bildet der Sauerstoff mit seinem permanenten magnetischen Moment, der ebenfalls MW-Absorption zeigt.

Tabelle 1. *Der Mikrowellenbereich*

Frequenz (MHz)	Wellenlänge (cm)	Schwingungszahl (cm^{-1})
3000	10	0,10
10000	3,0	0,33
30000	1,0	1,0
100000	0,30	3,3
300000	0,10	10

Tab. 1 zeigt den Bereich des Spektrums der elektromagnetischen Wellen, in dem beim derzeitigen Stand der MW-Meßtechnik eine Vermessung von Rotationsspektren möglich ist. Abb. 1 zeigt diesen Bereich als Teil des Gesamtspektrums der elektromagnetischen Wellen.

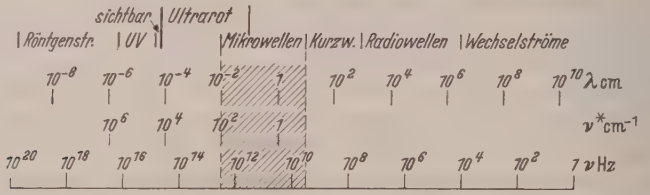


Abb. 1. Lage des Mikrowellenbereiches im elektromagnetischen Spektrum

Als Strahlungsquellen werden bis jetzt fast ausschließlich Spezialröhren, sogenannte „Reflex-Klystrons" verwandt. Zur Zeit kann mit kommerziellen Röhren ein Wellenlängenbereich von den Dezimeterwellen bis herab zu 5 mm (3000—60000 MHz) überstrichen werden. Allerdings sind dazu infolge des geringen Ziehbereiches der Röhren etwa 10 verschiedene Reflexklystrons nötig. Höhere Frequenzbereiche können ausgehend von Reflexklystrons durch Frequenzverdoppler- bzw. -Vervielfacherschaltungen mittels Kristalldioden bearbeitet werden. Kommerzielle Geräte hierfür werden in jüngster Zeit bis für etwa 90000 MHz angeboten. Für höhere Frequenzen ist man vorläufig noch auf Eigenentwicklungen und Eigenbau angewiesen[4]. Eine Monochromatisierung der Strahlung bzw. ihre Zerlegung ist bei der MWS nicht notwendig, da die Reflexklystrons bemerkenswert monochromatische Strahler darstellen. Die Frequenzvariation erfolgt kontinuierlich am Klystron entweder auf elektronischem oder mechanischem Wege.

Als Absorptionsküvette dient in der MWS ein sogenannter Hohlleiter, der an beiden Enden vakuumdicht mit Glimmer abgeschlossen ist. Auf Grund der extrem geringen Absorptionskoeffizienten der Rotationsübergänge — sie liegen im allgemeinen zwischen 10^{-6} und $10^{-9}\,cm^{-1}$ — ist eine große Schichtdicke erforderlich. Die verwandten Absorptionszellen haben deshalb eine Länge von 1—4 m. Als Strahlungsempfänger dienen Siliciumdioden, die die MW-Strahlung gleichrichten. Mit Hilfe einer elektronischen Verstärkung kann dann bei Variation der Sendefrequenz das Rotationsspektrum entweder oscillographisch beobachtet oder mittels Schreiber registriert werden. Im Prinzip zeigt also ein Mikrowellenspektrograph die in Abb. 2 wiedergegebene Anordnung.

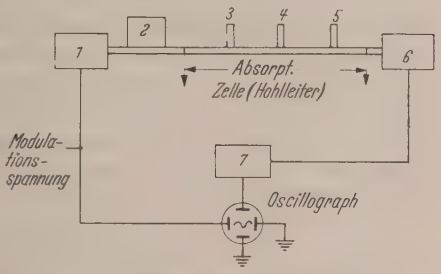


Abb. 2. Mikrowellenspektrograph.
1 Strahlungsquelle, *2* Frequenzmesser, *3* Gaseinlaß, *4* Manometer, *5* Pumpe, *6* Detektor, *7* Verstärker

Eine solche Anordnung ist nur zum Nachweis relativ starker Absorptionslinien geeignet und ist sehr störanfällig. Sie besitzt jedoch bei geeignetem Aufbau ein sehr großes *Auflösungsvermögen*, da die beobachteten Linienbreiten in die Größenordnung der durch den Dopplereffekt bedingten Linienbreiten kommen. Damit dürfte aber — von Spezialverfahren abgesehen — die Grenze einer Auflösung überhaupt erreicht sein. Die höchste *Nachweisempfindlichkeit* erhält man mit sogenannten Stark-Spektrometern, deren Prinzip kurz erläutert werden soll.

Analog den Atomspektren zeigen auch die Rotationsspektren einen Stark-Effekt. Das heißt, wenn sich die Moleküle, die die MW-Strahlung absorbieren, in einem elektrischen Feld befinden, so verschwindet die ursprüngliche Spektrallinie und an ihrer Stelle erscheinen je nach Quantenzustand links und rechts von der ursprünglichen Linie eine oder mehrere, um einen gewissen von der Feldstärke abhängigen Frequenzbereich verschobene Linien, sogenannte Stark-Komponenten. Das Prinzip des Stark-Spektrometers beruht nun darauf, daß ein rechteckförmig moduliertes elektrisches Feld mittels einer Hilfselektrode an die Absorptionszelle gelegt wird. Bei abgeschaltetem Feld wird dann die MW-Strahlung bei einer bestimmten Frequenz absorbiert, während sie bei angeschaltetem Feld infolge der Stark-Aufspaltung an der ursprünglichen Stelle nicht absorbiert wird. Dies bedeutet, daß die MW-Strahlung, wenn ihre Frequenz mit einer Absorptionsfrequenz übereinstimmt, im Rhythmus des angelegten Rechteckfeldes, der sogenannten Stark-Frequenz, moduliert wird. Die Modulation selbst wird durch die

absorbierenden Moleküle durchgeführt. Dadurch wird diese Methode weitgehend von Inhomogenitäten und Fehlanpassungen des Hohlleitersystems unabhängig. Daraus resultiert eine hohe Nachweisempfindlichkeit. Wenn man die nach der Diodengleichrichtung erhaltene Stark-Modulationsfrequenz mit Schmalbandverstärkern und phasenempfindlichen Gleichrichtern verstärkt, ist es möglich, noch Linien mit einem Absorptionskoeffizienten von $1 \cdot 10^{-9}$ cm^{-1} zu beobachten.

Die Vermessung der Absorptionsfrequenzen geschieht entweder mit Hohlraumresonatoren, deren Resonanzfrequenz variiert werden kann, — dabei wird eine Genauigkeit von etwa $3 \cdot 10^{-4}$ erreicht — oder mit Hilfe einer elektronischen Frequenzmessung mittels Standardfrequenzen, die es erlauben, die Frequenzen mit einer Genauigkeit von etwa $3 \cdot 10^{-6}$ zu vermessen. Die hohe angegebene Nachweisempfindlichkeit und das große Auflösungsvermögen, das bei etwa $2 \cdot 10^5$ liegt, sowie die außerordentliche Genauigkeit der Frequenzmessung sind es, die bei einer etwaigen Anwendung der MWS für analytische Zwecke von großem Vorteil sein können.

Qualitative Analyse

Obwohl bisher nur wenige Arbeiten mit analytischer Fragestellung auf dem Gebiet der MWS durchgeführt worden sind, sind die experimentellen und theoretischen Voraussetzungen klar gegeben. Als außerordentliche Vorteile bieten sich von vornherein — wie bereits erwähnt — die extrem hohe Auflösung, die Nachweisempfindlichkeit und die große Präzision der Frequenzmessung an. In Tabelle 2 ist die Leistungsfähigkeit der MSW dargestellt. Gleichzeitig ist das Auflösungsvermögen der MWS mit dem anderer spektroskopischer Verfahren verglichen.

Tabelle 2. *Leistungsfähigkeit der MWS*

Frequenzgenauigkeit:	10^{-3} bis 10^{-4} %
Empfindlichkeit (Nachweisbarer Absorptionskoeffizient	$1 \cdot 10^{-9}$ cm^{-1}
Auflösungsvermögen $\frac{\lambda}{\Delta\lambda}$: *MWS*	$2 \cdot 10^5$
Optische Spektroskopie	
Prisma	$1 \cdot 10^5$
Gitter	$4 \cdot 10^5$
Interferenz	$4 \cdot 10^6$
IR-Spektroskopie	
NaCl-Prisma	$1 \cdot 10^3$
Gitter	$2{,}8 \cdot 10^4$

Man sieht aus dieser Zusammenstellung, daß die MWS mit ihrem Auflösungsvermögen durchaus die hochwertigen Verfahren der optischen Spektroskopie erreicht. Lediglich die Interferenzverfahren sind um eine Größenordnung überlegen. Berücksichtigt man jetzt, daß die MW-Spektren außerordentlich einfache Spektren und die Rotationsfrequenzen gegen

Isotopensubstitution sehr empfindlich sind, so kann man sagen, daß es wohl immer möglich sein wird, verschiedene Isotopensorten von Molekülen durch eine einzige Linie eindeutig zu identifizieren. Abb. 3 zeigt als Beispiel die Absorptionsfrequenzen einer Reihe von Isotopenmolekülen des COS.

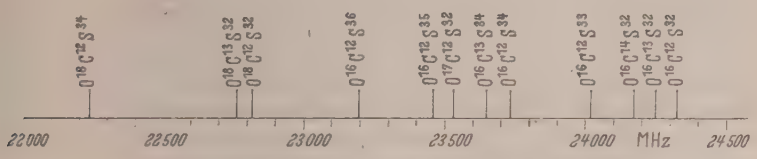


Abb. 3. Absorptionsfrequenzen von Isotopenmolekülen des COS

Da die MW-Spektren sehr spezifisch sind, genügt es wohl in den meisten Fällen, eine einzige Linie zu vermessen, um das Molekül, zu dem sie gehört, zu identifizieren. Voraussetzung dabei ist allerdings, daß das Spektrum bzw. diese Linie bereits als dem betreffenden Molekül zugehörig bekannt ist. Das heißt, wir können einer Linie oder einem Spektrum in keiner Weise ansehen, zu welchem Molekül oder auch nur zu welcher Verbindungsklasse es gehört. Dies hängt mit der Eigenart der Rotationsspektren zusammen, die lediglich durch die Hauptträgheitsmomente der Moleküle beeinflußt werden. Wir können also, im Gegensatz zu der Spektroskopie der Schwingungsspektren, keine Einzelgruppen, z. B. die Nitrogruppe, die Ketogruppe oder das aromatische Ringsystem, mit Hilfe der MWS identifizieren. Es genügt aber, wie bereits gesagt, die Kenntnis einer einzigen Linie, um eine Substanz eindeutig identifizieren zu können. Die hohe Auflösung der MWS sowie der große zur Verfügung stehende Spektralbereich — man kann z. B. im Bereich zwischen 20000 und 30000 MHz etwa 40000 Mikrowellenabsorptionslinien unterbringen — machen es darüber hinaus möglich, eine große Anzahl von Substanzen in einem gasförmigen Gemisch nebeneinander zu identifizieren. Eine Beschränkung der Anzahl von Stoffen, die nebeneinander nachgewiesen werden können, ist lediglich gegeben durch die Konzentration, die vorhanden sein muß, damit wir noch eine genügende Absorption beobachten. Die Grenzkonzentrationen lassen sich aus den Absorptionskoeffizienten der Substanzen, aus der Länge der Absorptionszelle und der Nachweisempfindlichkeit des zur Verfügung stehenden Gerätes unter der in 1. Näherung richtigen Annahme, daß die Absorption dem Molenbruch proportional ist, ermitteln. Ein weiterer erheblicher Vorteil der MWS ist die geringe Stoffmenge, die zu einer qualitativen Analyse benötigt wird. Wenn wir annehmen, daß eine Absorptionszelle ein Volumen von einigen Hundert Millilitern besitzt und bei einem Druck von $^1/_{100}$ mm Hg gearbeitet wird, so entspricht dies etwa 10^{-7} Mol. Bei mittelstarken bis

starken Absorptionslinien kann die benötigte Materialmenge noch um das 10^2-10^4fache verringert werden. Dies bedeutet, daß man dann schon ungefähr $10^{-9}-10^{-11}$ Mole beobachten und identifizieren kann. Hier bietet sich ein Hilfsmittel für die Mikrochemie an.

Das bisher Gesagte gilt für den zur Zeit in der Hauptsache bearbeiteten Zentimeterbereich. Da die Absorptionskoeffizienten je nach Molekülart mit dem Quadrat oder der 3. Potenz der Frequenz ansteigen, sind im unteren Millimeterbereich noch geringere Substanzmengen zum Nachweis einer Substanz erforderlich. Ein weiterer Vorteil liegt darin, daß die Probe nicht zerstört wird und damit unzersetzt und wohl nahezu 100%ig wiedergewonnen werden kann.

Infolge des rein elektronischen Mechanismus eines Mikrowellenspektrographen kann die Ansprechzeit auf das Auftreten einer Spektrallinie auf Bruchteile von Sekunden, in günstigsten Fällen bis auf $^1/_{1000}$ sec gesenkt werden. Dies könnte gegebenenfalls bei Überwachung von Leitungssystemen oder Produktionsvorgängen von Vorteil sein. Bevor das eben Gesagte an einigen Beispielen erläutert wird, sollen die Grenzen der Methode noch einmal zusammenfassend betrachtet werden.

Die Substanzen müssen ein Dipolmoment besitzen und einen bestimmten Dampfdruck haben. Da Moleküle mit angeregten Schwingungsfreiheitsgraden eigene MW-Spektren besitzen, sinkt die Intensität der Spektrallinien mit zunehmender Anregung von Schwingungsfreiheitsgraden, d. h. mit zunehmender Temperatur. Man arbeitet also zweckmäßigerweise bei tiefen Temperaturen, etwa bei der Temperatur der festen Kohlensäure. Die Tatsache, daß mit zunehmender Temperatur die Nachweisempfindlichkeit sinkt, macht die Verwendung von Hochtemperaturspektrometern zur Erhöhung des Dampfdruckes für analytische Zwecke problematisch. Die Anregung von Schwingungsfreiheitsgraden setzt aber auch der Größe der nachzuweisenden Moleküle eine Grenze. So besitzen z. B. Moleküle mit 25 Atomen 69 Normalschwingungen, von denen ein erheblicher Teil auch bei tiefen Temperaturen angeregt sein wird. Dies führt aber zu einer Intensitätsabnahme der Spektrallinie, wie oben bereits erwähnt. Bei dem gegenwärtigen Stand der MWS dürfte es daher fraglich sein, ob man Moleküle mit mehr als 30 Atomen — immer einen entsprechenden Dampfdruck vorausgesetzt — der Analyse zugänglich machen kann. Ein weiterer Nachteil des Verfahrens besteht darin, daß keine Atomgruppen bestimmt werden können. Für eine Analyse muß also immer eine Tabelle von Absorptionslinien vorliegen, in der alle Substanzen, die für die Analyse in Frage kommen, mit mindestens einer Absorptionslinie vertreten sind. Eine derartige Tabelle liegt zur Zeit vor; sie ist herausgegeben vom National Bureau of Standards[6]. In ihr sind die MW-Spektren von 92 chemisch verschiedenen Substanzen aufgeführt; von diesen Substanzen sind insgesamt

etwa 1800 Spektrallinien registriert. Nehmen wir an, daß wir nur an Stoffen interessiert sind, die in dieser Tabelle enthalten sind, so können wir folgende Betrachtungen anstellen*.

Von den aufgeführten 1800 Linien liegen nur 10 enger als 0,25 MHz beieinander, d. h. lediglich 10 Linien werden vom Auflösungsvermögen eines Normalspektrometers nicht mehr voneinander getrennt. Es findet sich aber in der Tabelle für jede Substanz mindestens 1 Linie, die mehr als 0,5 MHz von der nächsten Spektrallinie irgendeiner anderen Substanz, die in der Tabelle aufgeführt ist, entfernt liegt. Dies bedeutet, daß die Vermessung einer einzigen Spektrallinie mit einer Genauigkeit von 0,1 MHz stets genügen wird, um jede in dieser Tabelle enthaltene Substanz zu identifizieren. Die angegebene Frequenzgenauigkeit ist mit Hilfe von elektronischen Frequenzstandards immer zu erreichen. Jedoch auch für einfachere Spektrometer, die nur mit Hohlraumresonatoren als Frequenzmesser ausgestattet sind, ist es möglich, durch Vermessung von 2 Linien mit der dann entsprechend reduzierten Frequenzgenauigkeit immer eine 100%ige Identifizierung jeder aufgeführten Substanz zu erreichen. Eine wesentliche Frage ist nun die, welchen Frequenzbereich man überstreichen muß, um eine bestimmte analytische Aufgabe zu lösen. Dieses Problem ist insofern bedeutsam, als mit einem einzigen Reflexklystron als Strahlungsquelle nur ein relativ geringer Frequenzbereich (3000—5000 MHz) überstrichen werden kann. Austausch der Klystrons bedeutet aber einen erheblichen Zeitaufwand. Andererseits scheint es mir durchaus möglich zu sein, ein Spektrometer so zu konstruieren, daß auch ohne Austausch abwechselnd mit mehreren Klystrons gearbeitet werden kann, was aber andererseits eine Erhöhung des mechanischen bzw. elektronischen Aufwandes bedeutet. Die Frage des notwendigen Frequenzbereiches soll an Hand von Abb. 4 dargestellt werden.

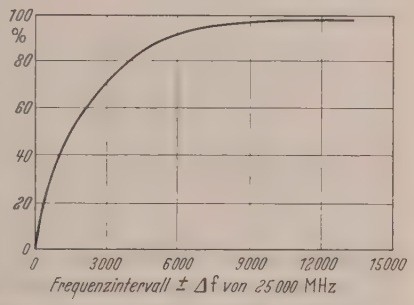


Abb. 4. (nach Townes[11]) Prozentsatz von Molekülen (Ordinate), die im angegebenen Frequenzintervall (Abszisse) beobachtet werden können

Die Darstellung bezieht sich auf die Tabelle des NBS. Wir ersehen aus dem Diagramm, daß z. B. im Bereich zwischen 23000 und 25000 MHz etwa 57% der Moleküle eindeutig durch Mikrowellenabsorption

* Die Ergebnisse dieser Betrachtungen würden sich nur unwesentlich ändern, wenn man auch die seit dem Erscheinen der NBS-Tabelle veröffentlichten MW-Spektren mit berücksichtigen würde.

identifiziert werden können. Dehnt man den Spektralbereich, den man überstreichen will, von 20000—30000 MHz aus, so werden bereits fast 90% aller in der Tabelle enthaltenen Moleküle in diesem Bereich durch ihr MW-Spektrum zu identifizieren sein. Dieser Bereich ist aber heute ohne weiteres mit kommerziellen MW-Bauteilen zu überstreichen. Dieses, natürlich rein hypothetische Beispiel, soll nur zeigen, daß in einem relativ kleinen Abschnitt von dem gesamten, der MWS zur Verfügung stehenden Bereich, praktisch alle analytischen Aufgaben zu lösen sind.

Im folgenden soll ein ähnliches Beispiel in bezug auf die Nachweisempfindlichkeit gebracht werden. Da die Intensitäten der Spektrallinien in einem Gasgemisch in 1. Näherung proportional der prozentualen molaren Konzentration sind, hängt die Nachweisempfindlichkeit für eine bestimmte Substanz im wesentlichen von der Intensität der Absorption, d. h. von dem Absorptionskoeffizienten ab. Spektrometer, die mit einer für praktische Zwecke brauchbaren Registriergeschwindigkeit arbeiten, besitzen eine Empfindlichkeit von $5 \cdot 10^{-9}$ cm^{-1}. Mit einer solchen Anordnung können etwa 1000 MHz in 5 min überstrichen und registriert werden. Eine Erhöhung der Empfindlichkeit $1 \cdot 10^{-9}$ cm^{-1} bedingt wegen der dazu erforderlichen, erhöhten Zeitkonstante eine Registrierzeit von 1 Std für denselben Bereich. Dies dürfte aber für praktische Zwecke unbrauchbar sein, es sei denn, daß lediglich für den Nachweis einer einzigen Absorptionslinie, d. h. für das Auftreten einer einzelnen bestimmten Substanz in einem Stoffgemisch Interesse besteht. In diesem Falle kann mit der angegebenen Nachweisempfindlichkeit auch für praktische Zwecke gerechnet werden, da dann höchstens einige MHz überstrichen werden müssen.

Das Diagramm (Abb. 5) — es stützt sich wiederum auf die Tabelle des NBS — zeigt den Prozentsatz von Molekülen, die wenigstens eine Linie mit dem auf der Abszisse angegebenen Absorptionskoeffizienten im Bereich von 20000—30000 MHz besitzen. Wir lesen so z. B. ab, daß bei der von uns angenommenen Empfindlichkeit von $5 \cdot 10^{-9}$ cm^{-1} und bei Proportionalität zwischen Intensität der Spektrallinien und prozentualer molarer Konzentration von 90% aller Substanzen noch 1% und von 50% aller Substanzen noch 1‰ nachgewiesen werden können.

Wenn wir dieselben Überlegungen für den unteren Millimeterbereich, der insbesondere von GORDY[4] in den USA mit Hilfe von Frequenzverdoppleranlage und neuerdings von GENZEL[3] in Deutschland mit thermischen Strahlern erreicht worden ist, anstellen, so können wir mit einer wesentlichen Erhöhung der Empfindlichkeit rechnen. Dies beruht auf der Tatsache, daß je nach Molekülart die Absorptionskoeffizienten proportional dem Quadrat bzw. der 3. Potenz der Frequenz ansteigen. Dies bedeutet, daß im Bereich von 100000—300000 MHz (dies entspricht

einer Wellenlänge von 3—1 mm) noch Stoffe im Verhältnis $1:10^4$ bis $1:10^5$ nachgewiesen und identifiziert werden können. Dabei ist es gleichgültig, wieviel Substanzen man nebeneinander nachweisen will, solange nur die Grenzkonzentrationen nicht unterschritten werden und mindestens eine Linie in den zur Verfügung stehenden Bereich fällt.

Welche experimentellen Anforderungen sind nun an ein Spektrometer zu stellen, das für analytische Zwecke arbeiten soll?

Im Prinzip kann jedes MW-Spektrometer, das nach den üblichen Prinzipien gebaut ist, für analytische Zwecke benutzt werden. Wenn man erhebliche Anforderungen an die Empfindlichkeit stellt, ist es — wie erwähnt — zweckmäßig, im unteren Millimeterbereich zu arbeiten. Dieser Bereich ist jedoch bis jetzt mit kommerziellen Bauteilen nicht erschlossen; allerdings werden — wie bereits erwähnt — in jüngster Zeit bereits Bauteile bis zu einer Frequenz von 90000 MHz angeboten. Es ist zu erwarten, daß in der weiteren Entwicklung der MW-Meßtechnik auch der Bereich oberhalb 100000 MHz durch kommerzielle Bauteile zugänglich wird. In dem zur Zeit mit aus kommerziellen Bauteilen erstellten Geräten zu überstreichenden Bereich erscheint es jedoch ohne weiteres möglich, für spezielle Aufgaben, d. h. z. B. für routinemäßigen Nachweis immer wieder auftretender, insbesonders sehr kleiner Mengen von verschiedenen Stoffen nebeneinander, die MWS einzusetzen. Eine weitere große Schwierigkeit für den Gebrauch von MW-Spektrometern in der Praxis liegt in ihrer vorläufig noch umständlichen Bedienung. Man muß — wenn man größere Frequenzbereiche überstreichen will — immer wieder die Anpassung der Gesamtleitung nachstellen. Schon aus diesem Grunde dürfte beim derzeitigen Stand der Meßtechnik das Arbeiten in kleinen Frequenzbereichen oder mit fest eingestellten Spektrometern zum Nachweis einer einzigen Absorptionslinie das gegebene sein.

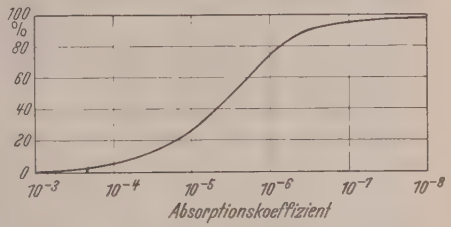


Abb. 5 (nach TOWNES[11]). Prozentsatz von Molekülen (Ordinate), die eine Absorption, größer als den angegebenen Wert (Abszisse), besitzen

Quantitative Analyse

Bei der Anwendung der MWS für die quantitative Analyse treten auch von der theoretischen Seite her erhebliche Schwierigkeiten auf. Theoretisch genügt zwar die Messung des maximalen Absorptionskoeffizienten und der Halbwertsbreite, um die Konzentration eines Stoffes zu bestimmen. Jedoch ist es aus meßtechnischen Gründen kaum möglich, mit einem vertretbaren Aufwand diese Daten genauer als 5% zu

bestimmen. Wesentlich einfacher ist es, nur das maximale Signal zu bestimmen, das in den meisten Fällen proportional dem maximalen Absorptionskoeffizienten sein wird. In diesem Falle kann bei konstant gehaltener Frequenz und vorheriger Eichung eine Konzentrationsbestimmung auf etwa 1% genau durchgeführt werden. Druckschwankungen der zu untersuchenden Gase verursachen keine Fehler, da sie lediglich eine Verbreiterung der Absorptionslinie bewirken. Schwierigkeiten treten jedoch dadurch auf, daß beim Mehrstoffsystem die Absorptionskoeffizienten γ nicht mehr streng proportional der Konzentration sind, sondern es gilt folgende Beziehung für den Molenbruch:

$$x \cdot \gamma \frac{\Delta \nu}{p} .$$

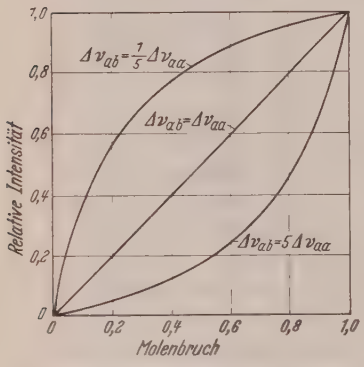


Abb. 6. Einfluß des Verbreiterungseffektes auf die Signalstärke (nach HUGHES[8])

Die Halbwertsbreite $\Delta\nu$ selbst ist aber von der Zusammensetzung des Gases abhängig. Nur wenn der Verbreiterungseffekt für jedes Molekül derselbe ist, erhält man eine lineare Beziehung zwischen Signalstärke und der Zusammensetzung des Gases. In Abb. 6 sieht man die zu erwartenden Abweichungen.

Dieser Effekt macht eine Anwendung der MWS für die quantitative Analyse sehr schwierig. Es dürfte wohl ausgeschlossen sein, in diesem Fall ohne Eichung des Spektrometers auf ein bestimmtes Stoffsystem auszukommen. Wenn höhere Konzentrationen oder starke Absorptionskoeffizienten vorliegen, besteht der Ausweg, das Gemisch durch ein Gas zu verdünnen, das keine Absorption besitzt und dessen Linienbreitenparameter gut bekannt sind. Immerhin ist es gelungen, ein Isotopengemisch von Chlorcyan in einem Konzentrationsintervall von 1—10% an ^{13}C-Isotopen mit einer Genauigkeit von 2% zu bestimmen[9].

Auch für die quantitative Analyse kann eine Verbesserung im Millimeterbereich erzielt werden, obwohl die prinzipiellen Schwierigkeiten der Methode dabei nicht umgangen werden können.

Zusammenfassung

Für die qualitative Analyse ergibt sich die Möglichkeit, bis herab zu geringen Konzentrationen Vielstoffsysteme zu untersuchen. Erforderlich ist dazu lediglich ein MW-Spektrometer normaler Empfindlichkeit und das Anlegen von Frequenztabellen, wobei es genügt, daß man in dem zu untersuchenden Spektralbereich zwei stärkere Absorptionslinien je Molekül kennt. Von Vorteil sind die geringen Substanzmengen, die zur

Durchführung einer Analyse notwendig sind und die im allgemeinen vollständig und unzerstört wiedergewonnen werden können. Die quantitative Analyse erfordert einen erheblich größeren meßtechnischen Aufwand, ist jedoch bei Eichung des Gerätes und bei Serienbestimmungen von einer Genauigkeit um 1%. Eine Grenze wird der Anwendung der Methode dadurch gesetzt, daß nur Moleküle im Gaszustand untersucht werden können, die ein Dipolmoment besitzen. Dabei genügt ein Dampfdruck von einigen 10^{-3} mm Hg.

Literatur

[1] Bak, B., L. Hansen-Nygard and J. Rastrup-Anderson: J. molecular Spectroscopy **2**, 361 (1958). — [2] Dailey, B. P.: Analyt. Chemistry **21**, 540 (1949); vgl. diese Z. **132**, 366 (1951). — [3] Genzel, L., und W. Eckhardt: Z. Physik **139**, 578 (1954) — [4] z. B. Gordy, W.: Microwave Spectroscopy above 60 KMc [Ann. N. Y. Acad. Sci. **55**, 774 (1952)]. — [5] Hughes, R. H.: Instruments **24**, 1352 (1900). — Ann. N. Y. Acad. Sci. **55**, 872 (1900). — [6] Kisliuk, P., and C. H. Townes: Nat. Bur. Standards, Circ. 518. — [7] Koch, B.: Ergebn. exakt. Naturwiss. **24**, 222 (1951). — [8] Maier, W.: Ergebn. exakt. Naturwiss. **24**, 275 (1951). — [9] Southern, A. L., H. W. Morgan, G. W. Keilholtz and W. V. Smith: Analyt. Chemistry **23**, 1000 (1951); vgl. diese Z. **136**, 205 (1952). — [10] Southern, A. L., H. W. Morgan, G. W. Keilholtz and W. V. Smith: Physic. Rev. **78**, 629 A (1950). — [11] Townes, Ch., and A. L. Schawlow: Microwave Spectroscopy, McGraw-Hill, New York 1955.

Doz. Dr. W. Zeil, Karlsruhe, Englerstraße 11

Physikalisches Institut der Hochschule Bamberg

Neuere Gesichtspunkte zur analytischen Anwendung des Raman-Effektes

Von

Josef Brandmüller

Mit 7 Textabbildungen

(Eingegangen am 20. April 1959)

Bei der Raman-spektralanalytischen Methode liegt gewöhnlich die *Nachweisgrenze* bei einigen Prozenten. In Fällen, in denen es sich um den Nachweis von stark streuenden Substanzen, wie etwa Aromaten handelt, gelingt es noch etwa 0,1% zu erkennen[11]. Demgegenüber liegt die Nachweisgrenze der schwach streuenden Paraffine in ungünstigen Fällen bei etwa 20%[24,26]. Im Vergleich dazu liegt die untere Grenze der Nachweisbarkeit durch die IR-Absorptionsspektren bei viel kleineren Konzentrationen. Die Raman-Spektroskopie scheint demnach bezüglich der Nachweisbarkeit von geringen Substanzmengen im Hintertreffen zu sein. Es wurde jedoch gelegentlich betont[14], daß es auch ein *Vorteil* sein

kann, wenn man mit Hilfe des Raman-Effektes nur die Hauptkomponenten eines Gemisches analysieren kann. Ein weiterer Vorteil der Analyse mit Hilfe des Raman-Effektes ergibt sich aus der Tatsache, daß nur in seltenen Fällen Ober- und Kombinationstöne auftreten, wodurch das Raman-Spektrum wesentlich linienschwächer und damit übersichtlicher wird, als die IR-Spektren. So ist bei sehr komplexen Gemischen der Raman-Effekt der IR-Absorption überlegen. Es können Ramanspektroskopisch durchaus noch Gemische mit 10 Komponenten analysiert werden[19, 21]. Ein weiterer Vorteil der Raman-Analyse ist, daß wasserhaltige Gemische ohne Schwierigkeit untersucht werden können.

Das bisher Erwähnte sind bekannte Tatsachen, die nur als Ausgangsbasis für die nun zu besprechenden *neueren Gesichtspunkte* zur analytischen Anwendung des Raman-Effektes dienen sollten.

I. Molekülmodellrechnungen

Die Voraussetzung jeder Auswertung der Molekülschwingungsspektren ist die Kenntnis der Bewegung der Kerne eines Moleküls für jede gemessene Wellenzahl. Dieses *Problem der Zuordnung* ist nur bei relativ wenigen einfachen Molekülen voll gelöst. Bei komplizierten Molekülen hat man durch Vergleich der Spektren mit den Spektren von ähnlich gebauten einfacheren Molekülen, zum Teil auch durch Vergleich mit Spektren von isotopen Molekülen und Derivaten die Zuordnung wenigstens für einige charakteristische Schwingungen experimentell ermitteln können. Umgekehrt kann man mit Hilfe dieser charakteristischen Schwingungen oder Gruppenfrequenzen, wie man sie auch nennt, eine qualitative Analyse durchführen. Dies wird erschwert durch die Tatsache, daß die genaue spektrale Lage der charakteristischen Schwingungen von der Struktur des ganzen Moleküls abhängt. Durch ein Iterationsverfahren ist es nun möglich, auch für kompliziertere Moleküle eine exakte Zuordnung zu finden[27]. Mit Hilfe von solchen Modellrechnungen kann auch die Abhängigkeit der Wellenzahl einer bestimmten Schwingung von der Masse der Substituenten ausgerechnet werden. Die Wellenzahlen bestimmter Gerüstschwingungen des Moleküls verändern sich bei Substitutionen wenig oder gar nicht, sie sind substitutionsunabhängig. Mit Hilfe solcher Wellenzahlen kann man eine gewisse Gruppe von Molekülen mit gemeinsamem Strukturelement innerhalb eines Gemisches nachweisen. Die übrigen durch die Substitution veränderten Wellenzahlen gestatten Rückschlüsse auf die spezielle Art der Substitutionsprodukte.

II. Elektronische Integration

Zur quantitativen Analyse ist es notwendig, die Intensität der Raman-Linien zu bestimmen. Als Maß für die Intensität bietet sich zunächst die Höhe einer Linie über dem Untergrund an. Diese sog. *Maximumsintensität*

ist jedoch stark von den apparativen Bedingungen[6] abhängig. Die Maximumsintensität zeigt z.B. einen starken Anstieg mit zunehmender Austrittsspaltbreite[7]. Verwendet man dagegen als Maß für die Intensität einer Raman-Linie die Fläche, die von dem Linienprofil einerseits und dem Untergrund andererseits eingeschlossen wird, also die sog. *integrierte Intensität*, so ist diese unabhängig von allen Einflüssen der Apparatur, die nur die spektrale Verteilung innerhalb einer Linie bewirken. Die integrierten Intensitäten sind völlig unabhängig von der Austrittsspaltbreite[7]. Ein repräsentatives Maß für die Intensität einer Raman-Linie ist demnach die integrierte Intensität. Zu ihrer Bestimmung muß man eine Flächenmessung durchführen. Ein Näherungsverfahren zur Berechnung der integrierten Intensität aus der Halbwertsbreite und der Maximumsintensität[4] hat sich als nicht sehr zuverlässig erwiesen[7]. Eine wesentlich genauere Flächenmessung kann auf dem Registrierstreifen mit Hilfe eines Planimeters erfolgen. Dies kostet aber Zeit und ist nicht besonders bequem. Deshalb entstand der Gedanke, die Integration elektronisch durchzuführen. Einen solchen elektronischen Integrator stellt die Fa. Knott* in München her. Dieses Gerät wurde schon an verschiedenen Stellen erprobt. Ein Schreiber, der sog. Geberschreiber, registriert das unmittelbare Raman-Spektrum, ein zweiter Schreiber registriert sofort gleichlaufend die Integrationskurve. Jeder Raman-Linie ist eine Stufe der Integrationskurve zugeordnet. Die Höhe der Stufe ist der integrierten Intensität proportional. Die Bestimmung der Fläche ist damit auf die einfache Abmessung einer Strecke zurückgeführt. Eine Schwierigkeit in der Auswertung der Integrationskurven entsteht durch einen etwa vorhandenen Untergrund. Auswerteverfahren dieser Kurven sind inzwischen entwickelt und erprobt worden[28,31]. Es zeigt sich, daß die elektronische Integration mindestens ebenso genau ist wie die Ausmessung mit einem Planimeter. Voraussetzung zur Anwendbarkeit der elektronischen Integration ist allerdings, daß es sich um jeweils isolierte Linien handelt. Überlappen sich Linien, so muß man von Hand die Liniengruppen entwirren. Dies gelingt nach einiger Übung unter Heranziehung von meist vorliegenden Anhaltspunkten über die spektrale Lage und Halbwertsbreite und durch Symmetrisieren der Linien einer Liniengruppe in vielen Fällen recht gut. Die einzelnen Komponenten müssen dann in diesem Fall mit einem Planimeter ausgemessen werden.

III. Intensitätseinheit oder -Standard

Neben der Frage nach einem repräsentativen Maß für die Intensität einer Raman-Linie ist auch das Problem der Intensitätseinheit bedeutsam. Der Idealfall für die quantitative Analyse wäre es, wenn man jeder

* Die Schaltung zu dem Knottschen Integrator stammt von G. Bergmann, Dortmund.

Raman-Linie eine ganz bestimmte *absolute Intensität* zuordnen könnte. Davon ist man jedoch weit entfernt, denn eine ziemlich große Zahl von Einflüssen auf die Intensität machen eine solche absolute Messung unmöglich. Diese Einflüsse sind[4,7]: Spaltbreiteneffekte, Breite und Form der Erregerlinie, Registriergeschwindigkeit und Zeitkonstante, spektrale Empfindlichkeit, Temperatureinflüsse, Konvergenzfehler, Durchlässigkeit des Spektralapparates für die verschiedenen Polarisationsrichtungen, Reflexionsverluste am Raman-Streurohr, Einfluß des inneren Feldes bei Flüssigkeiten, Brechungsindex und Anzahl der streuenden Moleküle. Dazu kommt bei absorbierenden Substanzen noch der Einfluß der Absorption auf die Erreger- und Raman-Linie[2,13,25]. Es ist jedoch möglich, eine *relative Intensität* für die Raman-Linien anzugeben, die nach Anbringen von verschiedenen Korrekturen an die unmittelbar beobachteten integrierten Intensitäten Werte gibt, die von den speziellen apparativen Bedingungen unabhängig sind und deshalb mit den verschiedenen Anordnungen reproduziert werden können. Diese sog. Standardintensitäten[4] sind bezogen auf die Intensität der totalsymmetrischen Pulsationsschwingung 459 cm^{-1} von Tetrachlorkohlenstoff als Referenzlinie, deren Standardintensität gleich 1,00 gesetzt wird. Die Bestimmung der Standardintensitäten ist wegen der Vielzahl von Korrekturen und der dazu benötigten Messungen ziemlich umständlich. Sie wurden deshalb bisher nur für relativ wenig Substanzen bestimmt[1,4,9,30], so daß ihre an sich große Bedeutung für die Analyse zur Zeit noch wegen der wenigen vorliegenden Daten beschränkt ist. Dagegen liegen von nahezu 300 Kohlenwasserstoffen und Sauerstoffverbindungen zwar Spektrenkataloge[5,10] aus den Jahren 1947 und 1950 mit Angabe der Wellenzahlen, Intensitäten und Depolarisationsgrade vor. Die Verwendbarkeit dieser an sich wertvollen Kataloge wird dadurch begrenzt, daß es sich bei den Intensitätsangaben nicht um Standardintensitäten handelt. Die Werte gelten streng nur für die Apparatur, mit der sie aufgenommen worden sind[24]. Für andere Apparaturen haben diese Intensitätsangaben nur die Bedeutung von gewissen Richtwerten.

IV. Neuere Beispiele für die analytische Anwendung*

Bisherige analytische Anwendungen des Raman-Effektes, über die im folgenden kurz berichtet wird, um einen Überblick über die Möglichkeiten zu geben, beruhen nicht auf einer Anwendung der Standardintensität, d. h. es können nur solche Daten verwendet werden, die mit ein und derselben Apparatur erhalten worden sind.

Es sind Verfahren ausgearbeitet worden, um den Gesamtgehalt an Olefinen bzw. Aromaten in Kohlenwasserstoffgemischen zu bestimmen[12],

* Frühere Arbeiten über die analytischen Anwendungen bei J. Courbeau[11], H. Pajenkamp[22] und W. Otting[21].

die jedoch nach neuesten Messungen[31] nur mit Vorsicht angewendet werden dürfen. Weitere Untersuchungen beziehen sich auf die Analyse der isomeren Hexachlorcyclohexane[17], von unverzweigten und verzweigten Kohlenwasserstoffketten mit Anwendung auf die Untersuchung synthetischer Fettsäuren[15] und auf Paraffine[18]. Ferner wurde die Raman-Analyse auf Erdölprodukte mit Erfolg angewendet[16,23,26], des weiteren bei folgenden Untersuchungen[20]: Bestimmung von Äthylbenzol in Styrol. Isomerenbestimmung z. B. von α- bzw. β-Isopropylnaphthalin, Xylolen, aller Arten von Chlorbenzolen von mono- bis zum Hexachlorbenzol, von Naphthalinen, Naphtholen und Nitrilen, ferner Reinheitsprüfungen von Substanzen. Gerade auch bei Crackbenzinen hat sich die Raman-Analyse bewährt. Bei diesen sehr komplexen Gemischen ist die qualitative und zum Teil auch die quantitative Raman-Analyse der IR-Analyse überlegen. Schließlich können auch Reaktionsabläufe mit Hilfe eines photoelektrischen registrierenden Raman-Spektrographen mit Erfolg untersucht werden.

V. Nachweisgrenze bei zwischenmolekularer Wechselwirkung

Alle eben erwähnten Analysen sind mit Linien durchgeführt worden, die für die jeweiligen Reinsubstanzen charakteristisch sind. Nach neuesten Messungen[5] ergibt sich noch ein weiterer Gesichtspunkt. Mischungen von Pyridin in Wasser, Alkoholen oder Carbonsäuren zeigen im Raman-Spektrum Linien, die die reinen Mischungspartner nicht zeigen[29].

Ihre Ursache muß in einer zwischenmolekularen Wirkung liegen. Als solche kommt die Solvatation des Pyridinmoleküls mit dem Lösungsmittelmolekül, also der Komplex C_5H_5NHOR in Betracht. Welcher Schwingung die neue Linie bei etwa 1000 cm^{-1} genau zuzuordnen ist, ist noch nicht völlig klar. Aus der Messung des Depolarisationsgrades ist jedoch sicher, daß es sich um eine totalsymmetrische Schwingung handelt. Die Intensität dieser neuen Linie ist, verglichen mit den Linien des reinen Pyridins, ganz beachtlich groß. Bei Gemischen von Pyridin mit Carbonsäuren tritt mit zunehmendem Säuregehalt noch eine weitere Linie bei 1021 cm^{-1} deutlich auf, die dem Pyridiniumion $C_5H_5NH^+$ zuzuordnen ist. Ihre Intensität ist bei sehr kleinen Konzentrationen von Pyridin sogar größer als die Intensität der vorher erwähnten Linie bei etwa 1000 cm^{-1}. Die große Intensität dieser neuen Linien legt es nahe, die Nachweisbarkeit von Pyridin mit ihrer Hilfe zu untersuchen. Es zeigt sich hierbei eine Abhängigkeit der Nachweisbarkeit vom Lösungsmittel. In der Tab. 1 sind in Spalte 1 die Lösungsmittel, in Spalte 2 die Wellenzahlen der Nachweislinien eingetragen. In Spalte 3 sind die gerade noch nachweisbaren Mengen von Pyridin in 25 ml Streuvolumen angegeben. Spalte 4 enthält die noch nachweisbaren Gewichtsprozente von Pyridin in dem jeweiligen Lösungsmittel.

Eine Folge dieser Ergebnisse ist, daß die Veränderung des Pyridinspektrums ein empfindliches Kriterium für die Anwesenheit auch eines der genannten Lösungsmittel darstellt. Diese Lösungsmittel (mit Ausnahme von Tetrachlorkohlenstoff) stellen nur eine Auswahl aller zur Bildung einer Wasserstoffbrückenbindung mit Pyridin fähigen Gemischpartner dar. Da Pyridin der stärkste Protonenacceptor sein dürfte, kann

Tabelle 1. *Nachweisbarkeit von Pyridin in verschiedenen Lösungsmitteln nach* BRANDMÜLLER u. GLATZER[5]

1	2	3	4
Lösungsmittel	Nachweislinie cm^{-1}	nachgewiesene Mengen Pyridin in 25 ml Streuvolumen Mol	Gew.-%
Wasser	998	$2{,}31 \cdot 10^{-4}$	0,07
Methanol	1002	6,17	0,25
Äthanol	1003	4,27	0,17
Ameisensäure	1021	3,33	0,09
Salzsäure verdünnt mit Wasser	1021	4,62	0,13
Tetrachlorkohlenstoff	990, 1030	7,75	0,15

sich hieraus ein weites Anwendungsfeld für die Raman-Analyse ergeben. Man kann pyridinfreien Gemischen Pyridin zusetzen und aus der Veränderung von Pyridinwellenzahlen Schlüsse auf die Anwesenheit bestimmter Stoffe, wie z.B. Wasser ziehen, die selbst viel zu schwache Raman-Linien haben, als daß sie in einer dem Pyridin äquimolekularen Verdünnung für sich allein nachweisbar wären.

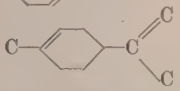
VI. Der Resonanz-Raman-Effekt

Bezüglich der Nachweisgrenze bringt nun der Resonanz-Raman-Effekt ganz neuartige Gesichtspunkte. Bis vor wenigen Jahren war die Anwendung des Raman-Effektes auf solche Substanzen beschränkt, die im sichtbaren Spektralgebiet nicht absorbierten. Waren trotzdem gelegentlich Raman-Spektren von Substanzen erwünscht, die im Blauen oder Grünen absorbieren, so wich man mit der Erregerlinie in Spektralbereiche aus, wo keine Absorption vorhanden war. HARRAND u. SCHORYGIN[3] haben als erste darauf hingewiesen, daß die Scheu vor einer Erregung der Raman-Linien in der Nähe einer Absorptionsstelle unbegründet war. Sie stellten experimentell fest, daß unter gewissen Voraussetzungen die Intensität bestimmter Raman-Linien ganz enorm ansteigt.

In Punkt I wurden die charakteristischen Frequenzen erwähnt. Bezieht man die Intensität dieser charakteristischen Frequenzen auf eine einheitliche Intensitätsskala, so findet man, daß ihnen bei einer großen Anzahl organischer Verbindungen auch eine mehr oder weniger konstante Intensität zukommt. Es gilt also die Regel: Die charakteristischen

Frequenzen haben charakteristische Intensitäten. Tab. 2 zeigt die Intensität der C=C-Linie für einige Kohlenwasserstoffe. Die Gültigkeit der Intensitätsregel ist beschränkt auf möglichst isolierte Bindungen. Hat

Tabelle 2. *Charakteristische Intensitäten nach* Behringer u. Brandmüller[3]

Verbindung		$\tilde{\nu}_{C=C}$ cm^{-1}	$I_{C=C}$ I.E.
Penten-1	C—C—C—C=C	1642	30
Cyclohexen		1653	30
Limonen		1676 1644	30 30
Bromallyl	$H_2C=CH-CH_2Br$	1637	35
1,1-Dichloräthylen	$Cl_2C=CH_2$	1612	25
1,2-Dichloräthylen	HClC=CHCl	1576	25
Vinylacetat	$H_2C=CH-O-C-CH_3$ (=O)	1648	40

ein Molekül mehrere solche Bindungen (Tab. 3), die weit genug voneinander entfernt sind, so addieren sich die Intensitäten. Sind die Bindungen dagegen nicht isoliert, sondern stehen sie in Konjugation zueinander, so treten starke Abweichungen von dem Additivitätsgesetz auf. Tab. 4 zeigt als Beispiel die Intensität der C=C-Valenzschwingungslinie bei etwa 1600 cm^{-1} einiger Polyene, die in Tetrachlorkohlenstoff gelöst sind. Als Intensitätseinheit (I.E.) ist, wie auch schon in Tab. 2 und 3, der 100. Teil der zur jeweiligen Erregerlinie gehörenden

Tabelle 3. *Additivität der charakteristischen Intensitäten nach* Behringer u. Brandmüller[3]

Verbindung		$\tilde{\nu}_{C=C}$ cm^{-1}	$I_{C=C}$ I.E.
Penten-1	C—C—C—C—C	1642	30
Diallyl	C—C—C—C—C=C	1642	58

Tabelle 4. *Resonanz-Raman-Effekt bei Polyenen nach* Behringer[2]

Verbindung	Anzahl der C=C-Bindungen	Abstand der 1. Absorptionsbande von der Erregerlinie in mμ	$\tilde{\nu}_{C=C}$ cm^{-1}	$I_{C=C}$ I.E.
Hexen-1	1	$\geqslant 196$	1638	38
Isopren	2	> 196	1637	272
Alloocimen	3	156	1629	5560
Vitamin-A-acetat . . .	5	104	1580	45000
β-Carotin	11	86	1521	10000000

CCl_4-Linie 314 cm^{-1} angenommen. Die Intensität der C=C-Linie ist jeweils auf dieselbe Molekülzahl umgerechnet. Alle Intensitätsangaben sind integrierte Intensitäten. Sie sind bezüglich der spektralen Empfindlichkeit

der Meßanordnung korrigiert. Außerdem wird die Extinktion unter gewissen vereinfachenden Annahmen über die Wirkung der Absorption auf Erreger- und Raman-Linien in die Intensitätswerte eingerechnet. Mit Zunahme der Zahl der C=C-Bindungen rückt die langwelligste Absorptionsbande der in Tab. 4 genannten Substanzen mehr und mehr

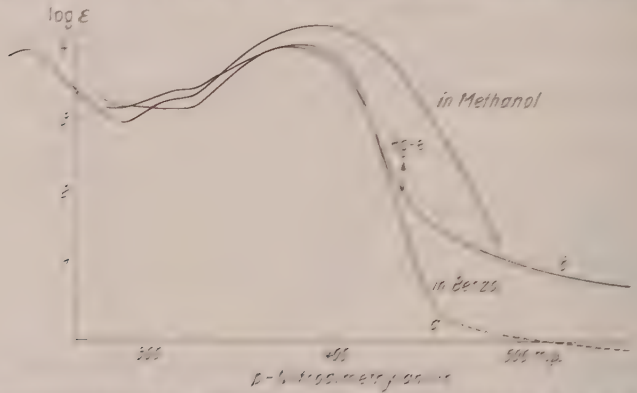


Abb. 1. Absorptionsspektrum von p-Nitrodimethylanilin a in Methanol und b in Benzol (a frische Lösung; b mit Toronto-Brenner belichtete Lösung)

gegen das sichtbare Gebiet und wird außerdem intensiver. Mit der Verminderung des Abstandes der ersten Absorptionsbande von der Erregerlinie siehe Tab. 4, Spalte 3) wächst die Intensität $I_{C=C}$ wesentlich rascher an, als der Zahl der C=C-Bindungen nach dem Additivitätsgesetz entsprechen würde. Dieser enorme Intensitätsanstieg beruht auf einem Resonanzeffekt. Das Wort „Resonanz" kann man hier in zweierlei Hinsicht verstehen. Einmal hat der theoretische Ausdruck für die Intensität einer Raman-Linie einen sog. Resonanznenner, der um so kleiner wird, je geringer der Abstand zwischen Erreger- und Absorptionsfrequenz ist. Das Hereinrücken der UV-Absorptionsbanden in das sichtbare Gebiet hat eine sog. quantenmechanische Resonanz zur Ursache.

Tabelle 5. *Intensität der totalsymmetrischen NO_2-Linie bei etwa 1390 cm^{-1} von p-Nitrodimethylanilin nach* Behringer[7]

Lösungsmittel	ν_{NO_2} cm^{-1}	Intensität I.E.
Methanol	1365	1196666
Benzol	1319	466666

Man darf jedoch aus den großen Zahlen in den Intensitätswerten nicht schließen, daß der Resonanz-Raman-Effekt immer sehr leicht zu beobachten ist. Dies ist keineswegs der Fall, was sich zum Teil daraus erklärt, daß in die Intensitäten die jeweilige, oft beträchtliche Extinktion eingeht. Am Beispiel einer Lösung von p-Nitrodimethylanilin ($(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$) in Benzol bzw. Methanol soll dies deutlich

gemacht werden. Abb. 1 zeigt die Absorptionsspektren. Die methanolische Lösung absorbiert stärker und weiter in das sichtbare Gebiet hinein als die Lösung in Benzol. Es ist also zu erwarten, daß die Resonanz-Raman-Linie z. B. der totalsymmetrischen NO_2-Valenzschwingung bei etwa 1300 cm^{-1} in Benzol leichter zu beobachten ist. Abb. 2 zeigt die Resonanz-

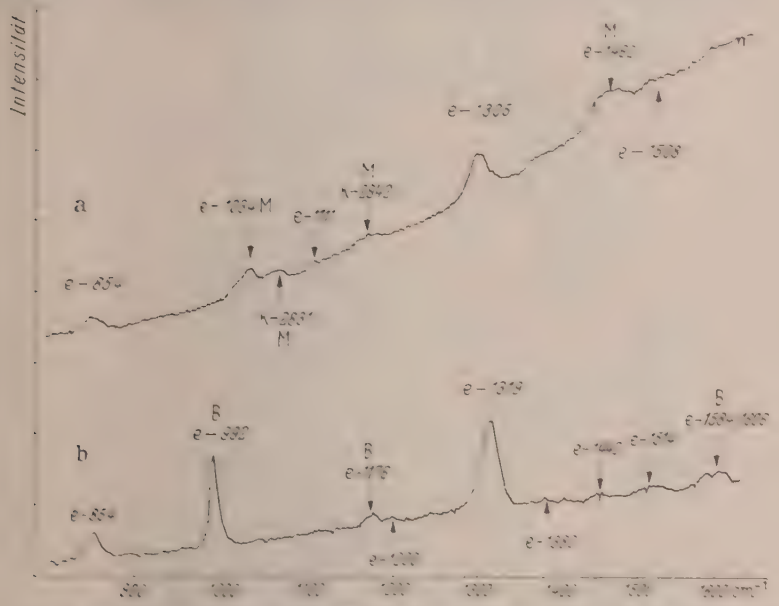


Abb. 2. Resonanz-Raman-Spektrum von p-Nitrodimethylanilin, *a* in Methanol ($c = 139000$) und *b* in Benzol ($c = 970$), registriert mit der Anordnung der Optischen Werke C. A. Steinheil Söhne. Die nicht bezifferten Linien gehören zum Lösungsmittel

Raman-Spektren von p-Nitrodimethylanilin in Benzol und Methanol. Die NO_2-Linie ε-1319 cm^{-1} ist etwa so hoch wie die Benzolpulsationsschwingung 992 cm^{-1}. Trotzdem die NO_2-Linie in Methanol wesentlich schwächer auftritt, hat sie in Intensitätseinheiten (I.E.) umgerechnet wegen der stärkeren Absorption der methanolischen Lösung einen größeren Intensitätswert. Tab. 5 zeigt die entsprechenden Zahlenwerte. Man sieht hieraus, wie die Absorption einerseits die Ursache für den Resonanz-Raman-Effekt ist, andererseits aber auch seine Beobachtung erschweren oder auch ganz verdecken kann.

Die Beobachtung des Resonanz-Raman-Effektes stellt trotz der großen Intensitätswerte höchste Anforderungen an die Empfindlichkeit der Meßanordnung. Abb. 3 zeigt das Resonanz-Raman-Spektrum von p-Nitrodiäthylanilin in Benzol, das mit dem Cary-Raman-Spektrometer

der BASF* bei zwei verschiedenen Empfindlichkeiten registriert worden ist. Nach neuesten Messungen von MATZ** erhält man mit der Steinheil-Apparatur unter Verwendung des 1.6 m Kameraarms in der Güte durchaus vergleichbare Spektren.

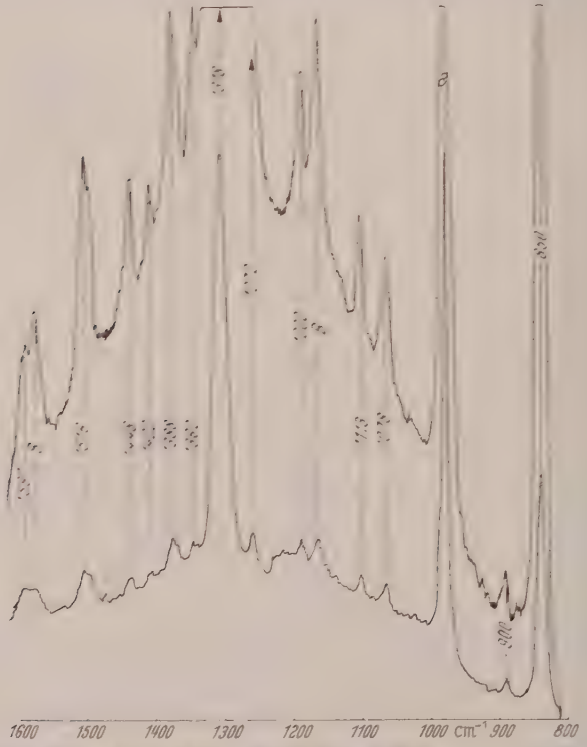


Abb. 3. Resonanz-Raman-Spektrum von p-Nitrodiäthylanilin in Benzol ($c = 7{,}16$), registriert mit dem Cary-Raman-Spektrometer der APC bei zwei verschiedenen Empfindlichkeiten. Die mit „B" bezeichneten Linien sind Raman-Linien des Benzols

Störende Effekte sind außer der Absorption noch die Fluorescenz, die um so stärker wird, je näher man am Absorptionsgebiet anregt und die einen oft sehr großen Untergrund liefert, und ferner photochemische Reaktionen.

Im folgenden sollen nun einige *Ergebnisse der bisherigen Untersuchungen* des Resonanz-Raman-Effektes besprochen werden.

* Herrn Dr. BRÜGEL bin ich für die Zurverfügungstellung dieses Spektrums sehr zu Dank verpflichtet.

** Nach privater Mitteilung.

1. Konjugation

Die Intensitätssteigerung von charakteristischen Raman-Linien ist ein Kriterium für das Vorliegen einer Konjugation. In manchen Fällen[2] ist eine Konjugation auf Grund einer Abweichung vom Additivitätsgesetz sogar leichter festzustellen als aus einer damit ebenfalls verbundenen Verschiebung der Absorptionsbande in das Sichtbare. Es wirkt sich also

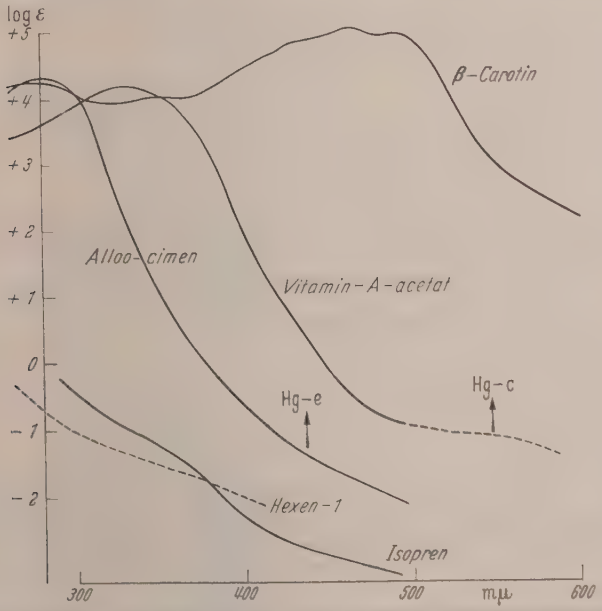


Abb. 4. Absorptionsspektren der in Tab. 4 genannten Polyene gelöst in Tetrachlorkohlenstoff

die Resonanz verschiedener Elektronenstrukturen auch auf die Intensität des Raman-Spektrums aus und es können umgekehrt aus der Intensität der Raman-Linien Schlüsse auf die quantenmechanischen Resonanzverhältnisse und damit auf die Struktur (z. B. den ebenen oder unebenen Bau) des Moleküls gezogen werden. Die Ursache für den Resonanz-Raman-Effekt z. B. bei Nitroanilin (und noch mehr beim p-Nitrodiäthylanilin) ist zurückzuführen auf eine Ladungsresonanz der Nitro- mit der Amino-Gruppe, die ihrerseits durch die Tendenz des Stickstoffes zum Übergang in den vierwertigen Zustand veranlaßt wird.

2. Beziehung zwischen Absorptionsbanden und Resonanz-Raman-Linien

Der Resonanz-Raman-Effekt beruht auf der benachbarten Lage der Erregerfrequenz und einer Absorptionsbande. Es muß also eine Beziehung Zwischen den Absorptionsbanden und den Resonanz-Raman-Linien

bestehen. In der Elektronenbandenspektroskopie wird versucht, die einzelnen Absorptionsbanden einer Substanz verschiedenen Molekülteilen oder -radikalen zuzuordnen. Abb. 4 zeigt (u.a.) das Absorptionsspektrum von *β-Carotin* gelöst in Tetrachlorkohlenstoff. Bei β-Carotin zeigt die langwelligste Absorptionsbande eine noch deutlich zu erkennende Schwingungsstruktur mit einem Abstand der Maxima von etwa 1540 cm^{-1}. Eine

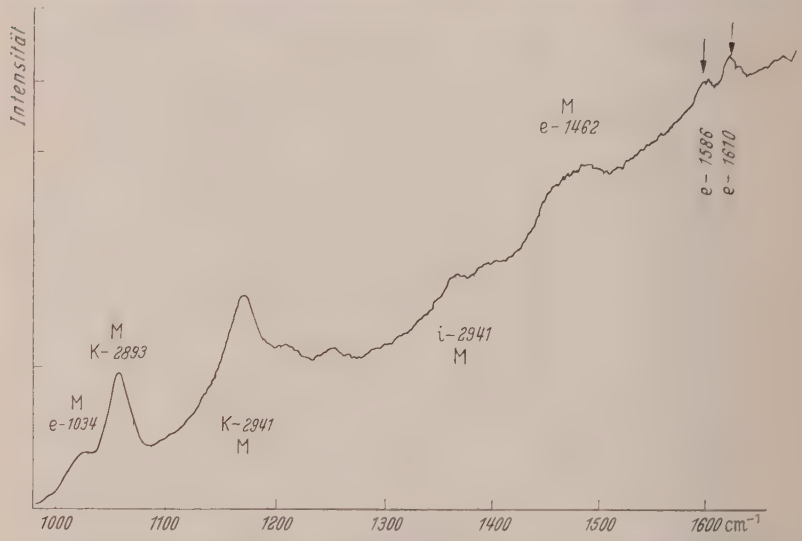


Abb. 5. Resonanz-Raman-Spektrum von Malachitgrün in Methanol (τ = 423000) registriert mit der Anordnung der Optischen Werke C. A. Steinheil Söhne. Die nicht bezifferten Linien sind Raman-Linien von Methanol

Linie mit etwa derselben Wellenzahl, nämlich 1521 cm^{-1}, ist die stärkste, die im mit der grünen Hg-Linie erregten Resonanz-Raman-Spektrum auftritt.

Der bisher stärkste Resonanz-Raman-Effekt wurde am *Pseudo-Isocyanin* und einem seiner Derivate gefunden[19]. Die enorme Intensität der bei 1356 cm^{-1} auftretenden Linie muß aus dem Gesamtsystem stammen, das die beiden Chinolinreste durch die Ladungsresonanz der Cyaninbrücke besonders wirkungsvoll vereinigt. Die Resonanz-Raman-Linie entspricht ferner der Schwingung, die als Struktur des Absorptionsspektrums auftritt und zwar liegt praktisch gleicher Frequenzabstand vor, d. h. das Molekül hat im angeregten Elektronenzustand keine Bindungslockerung.

3. Raman-Effekt an Farbstoffen

In manchen Fällen lassen sich auch an ausgesprochenen Farbstoffen, die eine außerordentlich starke Absorption im Sichtbaren zeigen, noch Resonanz-Raman-Linien beobachten. Bei einer Lösung von Malachit-

grün in Methanol konnten deutlich zwei Raman-Linien festgestellt werden (Abb. 5). Dieses Spektrum enthält zugleich eine Antwort auf eine weitere interessante Frage, nämlich ob man auch bei Erregung mitten

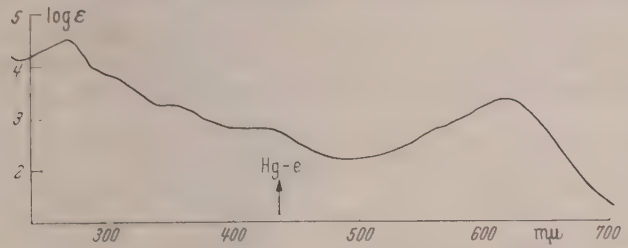


Abb. 6. Absorptionsspektrum von Malachitgrün in Methanol

im Absorptionsgebiet (Abb. 6), also etwa hinter der ersten Absorptionsbande noch ein Raman-Spektrum erhalten kann. Die Erregung des eben gezeigten Spektrums erfolgte in der Nähe des Minimums zwischen der ersten und zweiten Absorptionsbande.

4. Raman-Spektralanalyse

Ein sehr eindrucksvolles Anwendungsgebiet des Resonanz-Raman-Effektes ist die Spektralanalyse. Wie schon vorher bemerkt, kommen die enormen Intensitätswerte in der Intensitätseinheit (I.E.) zum Teil von der eingerechneten Extinktion her. Zum anderen Teil haben sie ihre Ursache in den oft außerordentlich geringen Konzentrationen, bei denen die Resonanz-Raman-Linien überhaupt erst beobachtbar werden und diese Konzentration steckt auch in der Angabe der Intensitätseinheit (I.E.) mit drinnen. In Abb. 2 (S. 37) ist die Größe $r = 970$ angegeben. Diese Zahl bedeutet, daß auf 970 Benzolmoleküle 1 p-Nitrodimethylanilin-Molekül trifft. Deutlich ist hier die Wirkung des Resonanzeffektes zu erkennen. Abb. 7 zeigt, daß aber noch bei viel kleineren Konzentrationen

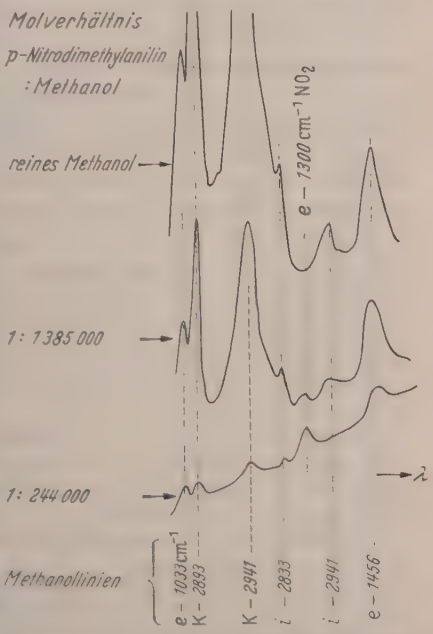


Abb. 7. Zum Nachweis von p-Nitrodimethylanilin in Methanol

das p-Nitrodimethylanilin in Methanol an der durch den Resonanzeffekt verstärkten NO_2-Valenzschwingungslinie e-1300 cm^{-1} nachweisbar ist. Selbst (mittlere Kurve) bei einer Lösung von 1 Molekül p-Nitrodimethylanilin auf 1385000 Methanol-Moleküle, was etwa $4 \cdot 10^{-4}$ Gewichtsprozent entspricht, ist die NO_2-Linie noch deutlich zu erkennen. Was einem am Resonanz-Raman-Effekt immer wieder überrascht, sind nicht so sehr die unmittelbar registrierten Intensitäten der Linien, sondern die

Tabelle 6. *Optimale und minimale Molverhältnisse von Pseudo-Isocyanin in Methanol bei der Raman-Analyse nach* Maier[19]

Verbindung	r_{opt}	r_{min}
N,N′-Diäthyl-pseudoisocyaninchlorid	$6 \cdot 10^5$	10^7
5,6-Benzo, 6′-chlor-pseudoisocyaninchlorid	$4 \cdot 10^6$	$6 \cdot 10^7$ ($\sim 5 \cdot 10^{-5}$ Gew.-%)

r = Anzahl der Moleküle des Lösungsmittels auf 1 gelöstes Molekül.

sehr kleinen Konzentrationen, bei denen sie noch sichtbar sind. Wenn man von großen Konzentrationen ausgeht, sind wegen der Konkurrenz des Resonanz-Raman-Effektes mit der Absorption die Resonanz-Raman-Linien auf dem Registrierstreifen um so deutlicher zu erkennen, je weniger Substanz gelöst ist. Es gibt eine optimale Konzentration, bei der die registrierten Resonanz-Raman-Linien am intensivsten sind. In Tab. 6 sind die optimalen und minimalen Molverhältnisse bei den vorher erwähnten Cyanin-Farbstoffen angegeben.

Aus diesen Beispielen wird wohl deutlich, welche Verbesserung der Nachweisgrenze im Fall von Resonanz-Raman-Spektren auftritt.

Gerade in den letzten Jahren sind interessante neuere Gesichtspunkte zur analytischen Anwendung des Raman-Effektes aufgetreten. Der Raman-Effekt wird sicher neben den anderen physikalisch-analytischen Methoden als wichtiges Hilfsmittel seine Rolle behaupten können.

Literatur

[1] Allen, G., u. H. J. Bernstein: Canad. J. Chem. **33**, 1124, 1137 (1955). — [2] Behringer, J.: Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **62**, 544 (1958). — [3] in: Behringer, J., u. J. Brandmüller: Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **60**, 643 (1956). — [4] Bernstein, H. J., u. G. Allen: J. opt. Soc. Amer. **45**, 237 (1955). — [5] Brandmüller, J., u. G. Glatzer: Ann. Physik (im Druck). — [6] Brandmüller, J., u. H. Moser: Z. angew. Physik **9**, 567 (1957). — [7] Brandmüller, J., u. H. W. Schrötter: Z. Physik **149**, 131 (1957). — [8] Braun, W. G., D. F. Spooner u. M. R. Fenske: Analyt. Chemistry **22**, 1074 (1950); vgl. diese Z. **134**, 116 (1951/52). — [9] Evans, J. C., u. H. J. Bernstein: Canad. J. Chem. **33**, 1746 (1955). — [10] Fenske, M. R., W. G. Braun, R. V. Wiegand, D. Quiggle, R. H. McCormik u. D. H. Rank: Analyt. Chemistry **19**, 700 (1947). — [11] Goubeau, J.: Z. angew. Physik **1**, 146 (1948). — [12] Heigl, J. J., J. F. Black u. B. F. Dudenbostel jr.: Analyt. Chemistry **21**, 554 (1949). — [13] Kęcki, Z.: Roczniki Chem. **30**, 921 (1956). — [14] Kienitz, H.: Mikrochim. Acta (Wien) **1955**, 728. — [15] Luther,

H., u. H. Berge: Brennstoff-Chem. **31**, 42 (1950). — [16] Luther, H., u. G. Bergmann: Chem.-Ing.-Techn. **25**, 499 (1953). — [17] Luther, H., F. Lampe, J. Goubeau u. B. W. Rodewald: Z. Naturforsch. **5a**, 34 (1950); vgl. diese Z. **131**, 220 (1950). — [18] Luther, H., u. E. Lohrengel: Brennstoff-Chem. **35**, 338 (1954). — [19] Maier, W.: Dissertation München 1959. — [20] Matz, G.: Vortrag auf dem Kolloquium für Raman-Spektroskopie in Stuttgart im März 1958. — [21] Otting, W.: Der Raman-Effekt und seine analytische Anwendung. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer 1952. — [22] Pajenkamp, H.: Fortschr. chem. Forsch. **1**, 417 (1950). — [23] Preuss, E., u. H. Luther: Erdöl und Kohle **10**, 761 (1957). — [24] Rank, D. H., u. R. V. Wiegand: J. opt. Soc. Amer. **36**, 325 (1946). — [25] Rea, D. G.: J. opt. Soc. Amer. **49**, 90 (1959). — [26] Robert, L.: Spectrochim. Acta **6**, 115 (1953). — [27] Schmid, E. W.: Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **62**, 1005 (1958). — [28] Schrötter, H. W.: Dissertation München 1959. — [29] Schwab, G.-M., u. G. Glatzer: Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **61**, 1028 (1957). — [30] Venkateswarlu, K., u. G. Thyagarajan: Z. Physik **154**, 70 (1959). — [31] Weber, U.: Diplomarbeit München 1959.

Prof. Dr. J. Brandmüller, Bamberg, Dientzenhoferstr. 46 I

Org.-chem. Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg

Einfache Einrichtung zur Aufnahme der Raman-Spektren von Festkörpern

Raman-Spektren von Harnstoff-Molekülverbindungen

Von

Bernhard Schrader, Friedrich Nerdel und Günter Kresze

Mit 6 Textabbildungen

(Eingegangen am 18. Mai 1959)

Das Ziel unserer Arbeit ist es, die Verwendung der Raman-Technik im Routinebetrieb des organisch-chemischen Laboratoriums zu ermöglichen. Dazu ist es notwendig, die Raman-Spektren von *geringen* Mengen *fester* und *flüssiger* Substanz aufnehmen zu können. Falls die Spektren nicht registriert werden, ist eine Vereinfachung der bisher üblichen Methoden zur Auswertung photographierter Spektren erwünscht. Im folgenden beschreiben wir die von uns hierfür entwickelten Verfahren.

1. Festsubstanzapparatur

In einer Kurzmitteilung berichteten wir vor 2 Jahren[15] über eine Festsubstanz-Raman-Apparatur, deren Weiterentwicklung im folgenden geschildert werden wird. In der Zwischenzeit wurden Arbeiten anderer Autoren bekannt, in denen neuartige, von unserem verschiedene Wege beschritten wurden[1,5,9]. Das Prinzip unserer Festapparatur ist in Abb. 1 dargestellt. Ein Doppelkondensor mit Interferenzfilter bildet den Brenner auf der Probe ab, die *durchstrahlt* wird. Die Rückseite der Probe wird durch eine Interferenzfilter-Linsenkombination auf dem Spalt des

Spektrographen abgebildet. Als Lichtquellen dienen die Osram-Quecksilberdampfbrenner* HQA 500, Hg und Hg S. Der Innendruck dieser Brenner nimmt in der angegebenen Reihenfolge ab, dabei werden die Linien schärfer und schwächer und der Untergrund geringer. Die bei der Benutzung der e-Linie (4358 Å) dieser Brenner erforderlichen Belichtungszeiten verhalten sich wie 1 : 5 : 10. Der Spektralbrenner Hg ähnelt in Leuchtdichte und Lichtzusammensetzung dem Raman-Brenner S 500.

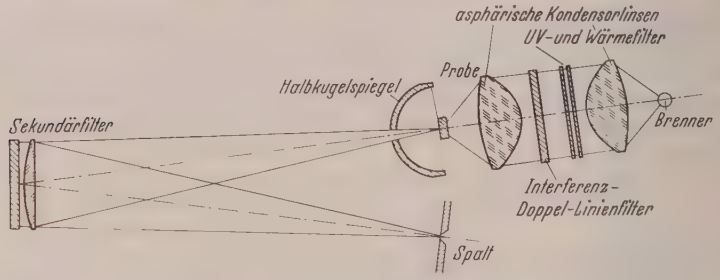


Abb. 1. Prinzip der Festsubstanzapparatur

Die von uns benutzten Brenner sind alle etwa 50 mm lang und besitzen eine nutzbare Lichtbogenlänge von mindestens 25 mm. Die Leistungsaufnahme beträgt 120 bzw. 50 Watt. Die Brenner sind in leicht auswechselbare Gehäuse eingebaut und werden mit dem gleichen Vorschaltgerät (Vorschaltdrossel für HQA 500) betrieben.

Der *Doppelkondensor* ist aus 2 vergüteten asphärischen Kondensorlinsen ($f \sim 35$ mm, ⌀ 52 mm) aufgebaut. Ein Interferenz-Doppellinienfilter (Schott & Gen., Mainz, D_{max} 23%, HWBr. 6 nm) dient zur Aussonderung der Hg-Linie 4358 Å. Zum Schutz des Filters dienen IR- und UV-Filtergläser von Schott (KG 3 und GG 13, 50 mm ⌀, 1 mm dick).

Die *Substanz* kann, wie bei den Durchstrahlungsverfahren von Cabannes u. Mitarb.[4] und Spedding u. Stamm[16], als Pulver vorliegen. Es hat sich jedoch gezeigt, daß die Spektren von *Tabletten aus reiner Substanz*, die mit Hilfe der KBr-Preßwerkzeuge für die IR-Analyse hergestellt werden, intensiver sind. Wir verwenden Tabletten von 12 bzw. 20 mm ⌀. Die günstigen Schichtdicken liegen je nach Natur der Substanz, zwischen 0,5 und 10 mm, die erforderliche Substanzmenge beträgt 0,1—4 g. Falls die Tabletten an der Luft verwittern, werden sie in eine Küvette mit variabler Schichtdicke eingesetzt. Steht nur weniger als 0,1 g Substanz zur Verfügung, so können brauchbare Tabletten aus einem Gemisch der Substanz mit KBr hergestellt werden. Im Gegensatz zur KBr-Preßtechnik für die IR-Analyse[12] *müssen* die Tabletten *trübe* sein,

* Der Fa. Osram GmbH, Berlin, danken wir für die Überlassung einer Reihe von Brennern.

man muß also höhere Substanzkonzentrationen einsetzen (5—50% Substanz in KBr). Gute Spektren werden auch von 5—10 mg des Pulvers der reinen Substanz in einer Capillare zur Schmelzpunktsbestimmung erhalten, bei einer im Vergleich zu den Spektren der Tabletten aus reiner Substanz 4fachen Belichtungszeit.

Zur Abbildung der Rückseite der Probe auf dem Spalt des Spektrographen dient eine der Öffnung des Kollimators angepaßte Linse mit einem Interferenz-Linienfilter, das so einjustiert wird, daß das Reflexionsminimum genau auf die Erregerlinie fällt. Die nicht in die Öffnung des Spektrographen gelangende Streustrahlung wird durch einen Halbkugelspiegel, dessen Krümmungsmittelpunkt auf der Probenrückseite liegt, auf die Probe zurückgeworfen. Hierdurch wird die Leuchtdichte der Probenrückseite um den Faktor 2—4 erhöht bei gleichzeitiger Verbesserung des Verhältnisses Raman/Primärstrahlung.

Die Festsubstanzapparatur ist in einem Block aufgebaut und ist zusammen mit dem Sekundärfilter auf eine optische Bank montiert, die leicht gegen eine andere Bank mit der Flüssigkeitsapparatur ausgetauscht werden kann. Im Vergleich zur früher beschriebenen Apparatur[15] ist sowohl die Lichtstärke als auch die spektrale Reinheit der Streuspektren bei der neuen Apparatur wesentlich verbessert worden. Die notwendigen Belichtungszeiten liegen bei unseren Bedingungen je nach Art und Menge der Substanz zwischen 10 min und 15 Std. Bei sehr schlechten Streuern sind Belichtungszeiten bis zu 60 Std notwendig.

2. Schichtdicke und Streuspektrum

Der Austausch der Lichtquelle und die Veränderung der Schichtdicke der Substanz ermöglichten die Anpassung der Festsubstanzapparatur an spezielle Probleme. Dabei war die Frage nach der Abhängigkeit der *Intensität* und *Qualität* der Streuspektren von der *Schichtdicke* entscheidend. Schon Cabannes u. Mitarb.[4] sprachen bei der Beschreibung ihrer Festsubstanzapparatur von einer „*optimalen Schichtdicke*". Wir fanden experimentell das Gleiche.

Die aus reiner Festsubstanz gepreßten Tabletten sind nur in Ausnahmefällen nicht trübe. Trägt man die Extinktion solcher trüben Tabletten gegen die Schichtdicke auf, so findet man im allgemeinen Kurven, wie sie Abb. 2 für Naphthalintabletten zeigt. Vernachlässigt man den Anstieg der Kurve bei kleinen Schichtdicken und betrachtet nur den auf die Schichtdicke 0 extrapolierten linearen Teil, so läßt sich die Lichtschwächung durch die Tablette durch folgende Gleichung beschreiben:

$$I_P = C \cdot I_0 \cdot e^{-kd}. \qquad (1)$$

I_0 ist die Intensität des eingestrahlten Lichts, I_P die der auf der Rückseite der Substanz auftretenden unverschobenen Strahlung. C und k sind Konstanten der Substanz: C beschreibt die Eigenschaften der Oberfläche

und Grenzschicht, k ist ein „Extinktionskoeffizient". Mit der Annahme, daß die in jedem Punkt der Substanz ausgelöste Raman-Strahlung der Intensität des Primärlichts an dieser Stelle proportional ist, und daß für die Raman-Strahlung der gleiche „Extinktionskoeffizient" wie für die Primärstrahlung gilt, gelangt man zu folgendem Näherungsausdruck für die Intensität der Raman-Strahlung bei einer Schichtdicke d:

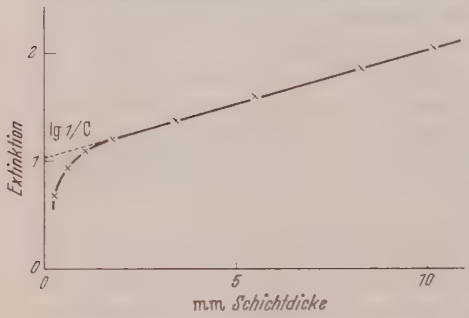


Abb. 2. Extinktion von Naphthalintabletten in Abhängigkeit von der Schichtdicke

$$I_R = A \cdot C \cdot I_0 \cdot d \cdot e^{-kd}. \quad (2)$$

A charakterisiert das Streuvermögen der Substanz. Abb. 3 zeigt die Abhängigkeit der Intensität der Raman-Strahlung und des Primärlichts, wie sie sich aus (1) und (2) ergibt. In der Abbildung gelten für I_P und I_R verschiedene Intensitätsmaßstäbe, der Maßstab für I_R ist viel kleiner als der für I_P. Aus (2) folgt:

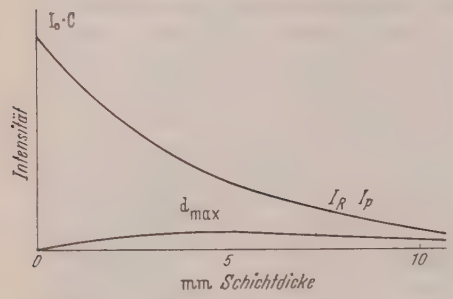


Abb. 3. Intensität von Erreger- und Raman-Strahlung auf der Rückseite von Tabletten verschiedener Dicke

$$\frac{I_R}{I_P} \sim d \,(3) \text{ und } d_{\max} = \frac{0.434}{k}. \quad (4)$$

Bei einer bestimmten Substanz ist das Verhältnis von Raman-Strahlung und Erregerlicht danach der Schichtdicke proportional. Die Intensität der Raman-Strahlung besitzt einen Maximalwert für eine bestimmte Schichtdicke $d_{\max}$, die umgekehrt proportional zu k ist und nur von k abhängt. Dies bedeutet für die Praxis der Aufnahme von Raman-Spektren nach der Durchstrahlungsmethode, daß die Schichtdicke mindestens $d_{\max}$ betragen soll und daß die Anwendung einer Schichtdicke $> d_{\max}$ förderlich für die Reinheit des Streuspektrums ist. Reicht die Substanz nicht zur Herstellung von Tabletten der Schichtdicke $d_{\max}$ aus, so empfiehlt sich die Verwendung der Substanz in Pulverform, da der k-Wert mit abnehmender Größe der Partikel steigt. Substanzen, die in der Schmelzpunktscapillare aufgenommen werden sollen, müssen sehr fein gepulvert sein, damit $d_{\max}$ kleiner wird als der Innendurchmesser. Alle diese Voraussagen sind durch das Experiment bestätigt worden.

3. Flüssigkeitsapparatur

Wir haben versucht, auch die Raman-Spektren von Flüssigkeiten bei Verwendung möglichst geringer Substanzmengen aufzunehmen. Dabei sollte eine der Festapparatur ähnliche Einrichtung verwendet werden. Abb. 4 zeigt das Prinzip der Flüssigkeitsapparatur. Sie ist wieder als Einheit auf eine optische Bank montiert. Die Beleuchtungseinrichtung unterscheidet sich von der für die Festapparatur durch Verwendung eines Interferenzbandfilters (Schott & Gen., Mainz, D_{max} 50%, HWBr

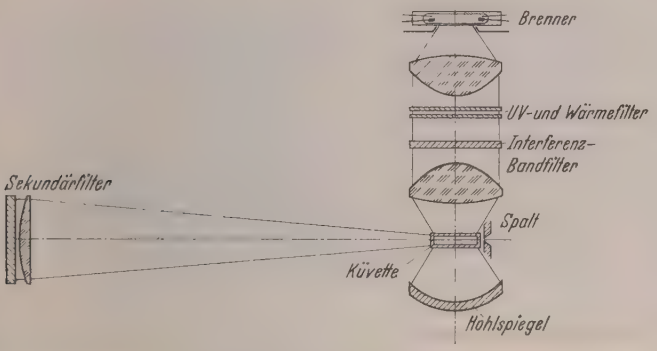


Abb. 4. Prinzip der Flüssigkeitsapparatur

22 nm). Der Brenner wird in der Küvettenachse abgebildet, ein Hohlspiegel sorgt für die Erhöhung der Intensität des Brennerbildes. Die Küvette hat im Normalfall die Dimensionen des Brennerbildes, entsprechend einem Inhalt von 0,6 ml. Das sehr geringe Totvolumen dieser Küvette ist vorteilhaft bei der Aufnahme von Spektren gefärbter Substanzen. Wir nutzen die Streustrahlung aus, die *beiderseits* aus der Küvette austritt, sie gelangt zum Teil direkt in den Spektrographen, zum Teil nach Spiegelung an einem Interferenzfilter. Die Küvette ist möglichst nahe am Spektrographenspalt angeordnet (Abstand Fenster/Spalt = 2–3 mm). Bei dieser direkten Anordnung ist die Intensität der Raman-Spektren nach BRANDMÜLLER[2] wesentlich höher als bei der Abbildung der Küvette im Spektrographen. Da das Erregerlicht durch Verwendung des Interferenzfilters äußerst untergrundarm ist, stört das direkt an der Küvettenwand gestreute Licht nicht. Bei Benutzung der Normalküvette (0,6 ml) ist die Hg-Linie $d = 4916$ Å im Raman-Spektrum nicht oder nur mit sehr geringer Intensität sichtbar, die im *XH*-Valenzschwingungsbereich auftretenden Hg-Linien sind nie beobachtet worden. Bei sehr schlecht streuenden Substanzen empfiehlt sich die Verwendung einer Küvette von 6 ml Inhalt, bei der keinerlei Streustrahlung von den Wänden in den Spektrographen gelangen kann. Bei dieser Küvette tritt auch im Bereich der Erregerlinie nur molekular gestreutes

Licht in den Spektrographen. Bei einer sehr geringen Substanzmenge kann eine Totalreflexionsmikroküvette ähnlich der eingesetzt werden, die White u. Mitarb.[19] beschreiben. Unsere Küvette hat die Innenmaße 0,5 · 5 · 25 mm*. — Wir erhielten von 0,06 ml Xylol ein Spektrum, das bei 4facher Belichtungszeit die Qualität des Spektrums der Normalküvette nahezu erreichte, ebenso konnten brauchbare Spektren von Substanzen mit sehr niedrigem Brechungsindex, z. B. Methanol, erhalten werden. Die Lichtstärke der neuen Flüssigkeitsapparatur hat sich im Vergleich zur früher beschriebenen[15] auf das 15—20fache erhöht. Die Belichtungszeiten entsprechen denen bei der Festapparatur.

4. Zerlegung und Aufnahme des Streuspektrums

Zur Zerlegung des Streulichts benutzten wir den Fuess-Glasspektrographen 105, Kameraöffnung 1 : 10, dessen Optik für den Bereich des Raman-Spektrums vergütet war. Flüssigkeits- und Festapparatur können ohne zusätzliche Justierung in wenigen Sekunden vor den Spektrographen gesetzt werden. Zur Aufnahme der Spektren erwiesen sich die Gevaert-Scientia-Platten 68 A 56 als günstig. Bei guten bis mittleren Streuern reicht die Intensität auch zur photoelektrischen Registrierung der Raman-Spektren aus, wie Versuche mit dem Zeiss-Spektralphotometer PM Q 2 zeigten.

5. Auswertung der Spektren

Falls Raman-Spektren nicht direkt photoelektrisch registriert werden, ist man auf die Auswertung von Spektren auf Photoplatten angewiesen. Die übliche Auswertung ist relativ langwierig und erschwert die Anwendung der Raman-Spektren im Routinebetrieb. Wir haben daher eine Vergrößerungsapparatur entwickelt, die ein Maximum an Information der Photoplatte schnell lesbar machen soll. Abb. 5 zeigt ein Photogramm eines Raman-Spektrums von kristallinem Thioharnstoff. Wir haben bei der Vergrößerung unserer Spektren den *Minimum-Grain-Effekt* nach Oldenberg[11] angewandt: Durch Verschieben des Positivs in Richtung der Spektrallinien wird das Plattenkorn zum Verschwinden gebracht. Die Verschiebung erfolgt bei unserer Apparatur jedoch nicht gleichmäßig, sondern exponentiell, ähnlich wie es Holiday[6] bei der photographischen Aufnahme von UV-Spektren durchführte. Durch dieses Verfahren werden die Linienkonturen auch schwacher Linien gut sichtbar gemacht, die relativen Intensitäten leicht ablesbar, die Lage starker und schwacher Linien ist gleich gut bestimmbar. Die Photogramme erlauben das sichere Erkennen schwächster Linien, die bei anderen Auswertemethoden nur schwer oder gar nicht erfaßbar sind. Die Höhe der Linienpeaks über der Grundlinie ist proportional der Schwärzungsdifferenz

* Wir danken der Fa. Hellma, Müllheim (Baden), für die Sonderanfertigung solcher Küvetten.

zwischen der Linie und dem Untergrund. Abb. 6 zeigt das Prinzip der Vergrößerungsapparatur. Wir haben einen Vergrößerungsapparat mit automatischer Scharfeinstellung für das Format 6 × 6 cm verwendet, der mit einer Spezialkassette für 6 × 9 cm-Platten (die Spektren sind 6 cm lang) und einem Feintrieb versehen worden ist. Ein 3,3 mm breiter Streifen des Spektrums auf der Platte wird vergrößert. Ein direkt über der Photoplatte angeordneter Graukeil sorgt dafür, daß trotz des exponentiellen

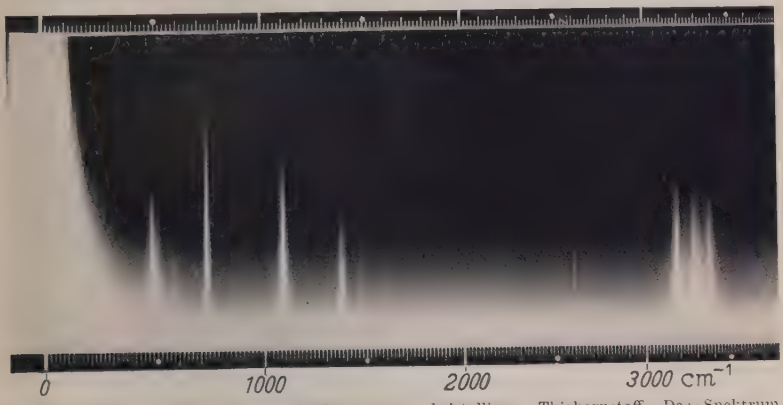


Abb. 5. Photogramm eines Raman-Spektrums von kristallinem Thioharnstoff. Das Spektrum wurde von 3,5 g Thioharnstoff als Tablette von 20 mm ⌀ erhalten, Belichtungszeit: 15 Std, Brenner: HgS

Vorschubs jeder Punkt dieses Streifens in gleicher Weise auf das Photogramm wirkt. Ein beiderseits vom Raman-Spektrum aufgenommener Kupferbogen ermöglicht die genaue Einhaltung eines bestimmten Vergrößerungsmaßstabes. Hierzu bringt man die Linien des Kupferbogens auf der Photoplatte mit denen auf einem Positiv aus Correctostatpapier (Agfa Leverkusen), das in den Vergrößerungswagen geklebt ist, zur Deckung. An den Seiten des Wagens sind Plexiglasskalen angebracht, die gleichzeitig mit einem Schriftfeld durch einen „Lichtstempel" aufbelichtet werden und das direkte Ausmessen der Photogramme in Wellenzahlen ermöglichen. Der Vorschub des Wagens erfolgt durch Synchronmotore mit 1 Umdrehung für jeweils 1 bzw. 2 min mit Kurvenscheiben, die nach den bei Holiday[6] angegebenen Gleichungen berechnet worden sind. Je nach dem wiederzugebenden Schwärzungsumfang können 3 Kurvenscheiben eingesetzt werden, für 1, 2 oder 3 Schwärzungseinheiten, entsprechend einem Geschwindigkeitsverhältnis von 1 : 10, 1 : 100 und 1 : 1000 bei einer Vorschublänge von 90 mm. Diesen 3 Kurvenscheiben entsprechen 3 verschiedene Graukeile. Die Photogramme werden auf extrahartem Photopapier (Agfa Brovira) vom Format 9 × 24 cm aufgenommen. Das Raman-Spektrum (0—4000 cm^{-1}) ist in der Vergrößerung

20 cm lang. Da die Raman-Linien auf der Platte gekrümmt sind und ein Streifen des Spektrums das Photogramm erzeugt, müssen die Linien im Photogramm grundsätzlich verbreitert sein. Bei unseren Bedingungen beträgt die Verbreiterung jedoch weniger als 1 cm^{-1}. Eine Vergrößerung dauert 1—2 min. Durch Veränderung der Vorschubzeit und der Blende im Vergrößerungsapparat läßt sich die Grundlinie des Spektrums beliebig in Ordinatenrichtung verschieben. Aus den Photogrammen lassen sich nur Schwärzungsdifferenzen ablesen, nicht absolute Schwärzungen, die Höhe der Grundlinie ist also kein Maß für die Intensität des Untergrundes. Ein Haarstrich auf einem Glaslineal gestattet das Ablesen der Wellenzahlen mit einer Genauigkeit von $\pm$ 3 cm^{-1}. Die Einstellgenauigkeit der Vergrößerung ist von gleicher Größe. Die Apparatur kann auch zur Auswertung von Debyeogrammen, Elektronenbeugungsdiagrammen, Emissions- und Absorptionsspektren eingesetzt werden.

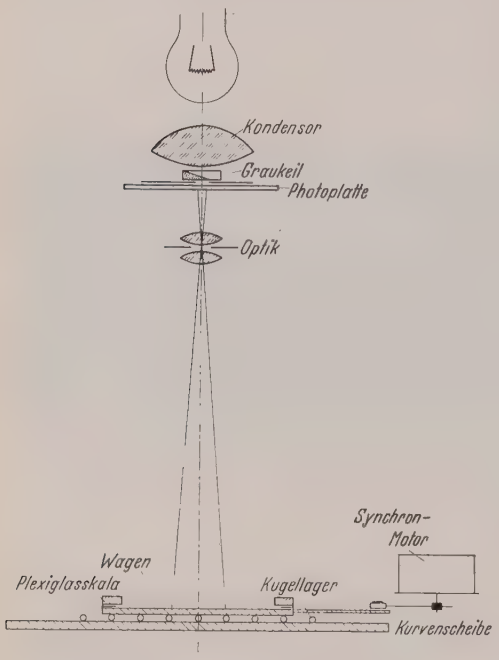


Abb. 6. Prinzip der Vergrößerungseinrichtung

6. Prüfung der Festsubstanzapparatur

1. Die unter verschiedenen Bedingungen aufgenommenen Spektren von kristallinem Naphthalin wurden Literaturwerten[3,7] gegenübergestellt. Vollständige Spektren wurden von 1,5—3 g Naphthalin (Tabletten von 20 mm ⌀) bei Belichtungszeiten von 1—3 Std erhalten. In den Spektren von 10 mg Naphthalin im Schmelzpunktsrohr (Belichtungszeit 5 Std) sowie einem nur 10 min belichteten Spektrum (1,5 g, 20 mm ⌀) fehlen einige sehr schwache Linien.

2. Naphthalin gehört zu den gut streuenden Substanzen. Eine Prüfung der Spektren von sehr schlecht streuenden Stoffen ist ebenso wichtig. Als Testsubstanzen haben wir hier die α- und β-Form der D-Glucose

gewählt. SPEDDING u. STAMM[16] haben Raman-Spektren dieser Substanzen durch Erregung mit der UV-Linie 2536 Å, die ja bekanntlich Vorteile bietet, erhalten. Sie durchstrahlten Schichten von Glucosepulver und belichteten zwischen 15 und 72 Std. Tab. 1 zeigt den Vergleich dieser Spektren mit unseren, die wir von 1,4 g α- bzw. β-Glucose (Tabletten von 20 mm ⌀) bei Belichtungszeiten von 4—40 Std erhielten. Die Spektren stimmen weitgehend überein.

3. Es war nun reizvoll, die Raman-Spektren von Verbindungen zu untersuchen, die nur in fester Phase existieren. Wir haben deshalb die Spektren einiger Molekül- und Einschlußverbindungen von Harnstoff und Thioharnstoff untersucht und mit denen der reinen Komponenten verglichen. Zunächst wurde durch Vergleich der Debyogramme sichergestellt, daß auch nach dem Preßvorgang (die Tabletten von 20 mm ⌀ wurden bei Preßdrucken bis zu 20 t hergestellt) die unveränderten Einschlußverbindungen vorlagen.

Wir untersuchten die Harnstoff-Einschlußverbindungen von Di-n-propylketon, n-Octylchlorid und n-Cetan sowie die Thioharnstoffeinschlußverbindungen von Cyclohexan, Cyclohexanol, Cyclohexanon, Cyclohexylchlorid, Cyclohexen, Cyclohexylbenzol, p-Diisobutylbenzol, Pinakolin und 2-Methylnaphthalin. Allgemein haben wir gefunden:

a) Die Raman-Spektren der Einschlußverbindungen lassen sich auffassen als Summe der Spektren der Wirts- und Gastkomponenten.

b) Die Linien mittlerer und hoher Intensität aller Gastkomponenten finden sich in den Adduktspektren und zwar im wesentlichen unverschoben bei im ganzen verminderter Intensität, jedoch unveränderten Intensitätsverhältnissen. Verschiebungen nach niedrigeren Frequenzen in der Größenordnung 10 cm^{-1} treten zum Teil bei den ν (CH) auf.

c) Bei allen Harnstoff- und Thioharnstoff-Einschlußverbindungen zeigen die Wirtsmoleküle ein neues Spektrum, das in allen Fällen im wesentlichen gleich ist. Die Linienverschiebungen sind besonders charakteristisch bei den von STEWART[17] als symmetrische NCN-Valenzschwingungen bezeichneten stärksten Linien im Spektrum und den NH-Valenzschwingungen. In Tab. 2 sind die Raman-Spektren der Harnstoffe im reinen, kristallinen Zustand und in den Einschlußverbindungen gegenübergestellt. Die ν (NCN) wird bei der Adduktbildung bei Harnstoff nach höheren Frequenzen verschoben (von 1013 nach 1022 cm^{-1}), bei Thioharnstoff nach niedrigeren (von 733 nach 713 cm^{-1}). Alle NH-Valenzschwingungsfrequenzen verschieben sich bei der Adduktbildung nach niedrigeren Werten, dabei verändern sich die Intensitätsverhältnisse.

Harnstoff und Thioharnstoff bilden weiterhin gern Molekülverbindungen, die eine andere Struktur als die Einschlußverbindungen zeigen und bei denen kleine, ganzzahlige Molekülverhältnisse bevorzugt sind. Wir haben die Raman-Spektren folgender Molekülverbindungen untersucht:

Tabelle 1

α-D-Glucose		β-D-Glucose	
Spedding u. Stamm[16]	Eigene Messung	Spedding u. Stamm[16]	Eigene Messung
142 (1)	—	137 (1)	—
168 (1)	—	163 (1)	—
224 (1)	235 (0)	—	—
—	255 (0)	—	—
363 (0)	—	—	—
395 (4)	390 (1)	—	—
405 (4)	401 (1)	404 (3)	398 (1)
441 (1)	441 (1)	425 (0)	424 (2)
542 (8)	539 (2)	462 (0)	454 (1)
—	562 (0)	523 (2)	521 (2)
580 (0)	—	567 (0)	568 (0,5)
774 (2)	760 (0)	825 (0)	—
842 (8)	841 (3)	870 (0)	—
887 (0)	—	901 (3)	897 (3)
913 (6)	917 (2)	914 (0)	911 (1)
—	998 (0,5)	941 (0)	—
1020 (1)	1021 (1)	—	1004 (5)
1038 (1?)	—	1025 (1)	1022 (0)
1057 (5)	1056 (2)	1051 (3)	1049 (3)
1072 (6)	1074 (3)	—	—
1109 (5d)	1109 (1)	1118 (4)	1112 (4)
1122 (6)	1121 (2)	1130 (4)	1127 (4)
1149 (4)	1147 (1)	1151 (0)	1156 (1)
1203 (1)	1201 (0)	1209 (0)	1204 (1)
1227 (1)	—	—	—
1273 (2)	1275 (1)	1268 (2)	1263 (2)
1302 (0)	1298 (0)	1312 (0)	1307 (0)
—	1327 (1)	1336 (0)	—
1345 (6)	1344 (2)	1350 } (2)	1345 } (2)
1374 (1)	1375 (0,5)	1377 }	1369 }
—	1400 (0,5)	1407 (1)	1406 (1)
1417 (1bd)	1425 (0)	1452 (2)	1449 (3)
1461 (5)	1458 (3)	1507 (0)	—
2640 } (1)	—	—	—
2761 }			
2833 } (1)	—	2876 (4)?	2868 (0,5)
2879 }			
2879 (15)	2876 (5)	2895 } (20)	2898 (4)
2893 (20)	2887 (10)	2908 }	2904 (10)
2916 (8)	2913 (2)	2929 (4)	—
2946 (19)	2944 (8)	2947 (13)	2945 (6)
2961 (12)	2960 (4)	2977 (13)	2977 (4)
—	3270 (1sb)	—	3235 (1sb)
—	—	—	3327 (1b)
3396 (4)	3395 (1)	3503 } (1)	3540 (1)
		3556 }	

Harnstoff-Wasserstoffperoxyd (1 : 1), Harnstoff-Bernsteinsäure (2 : 1), Harnstoff-Chinolin (1 : 1), Thioharnstoff-Oxalester (2 : 1), Thioharnstoff-Benzylidenaceton (1 : 1) und Thioharnstoff-Chinolin (1 : 1). Als

Tabelle 2

Harnstoff in Einschluß-verbindungen	Harnstoff kristallisiert	Thioharnstoff in Einschluß-verbindungen	Thioharnstoff kristallisiert
		239 (0)	401 (0,5)
		413 (0,5)	422 (0,5)
		473 (2)	478 (3)
			500 (1 b)
527 (0,5)			566 (0)
	545 (3)		587 (1 b)
604 (1)	595 (1?)		630 (0)
	1013 (10)		
1022 (8)		642 (0)	
1153 (0,5)		713 (8)	
	1179 (2)	722 (0,5)	
			733 (10)
		1093 (5 b)	1096 (6 b)
			1368 (3)
1435 (0,5)		1380 (2)	1383 (4)
	1467 (1)	1398 (1)	
1506 (1)			1420 (0)
	1541 (2)	1442 (0,5)	
1559 (0,5)		1452 (0)	1468 (1)
	1580 (1)		1485 (1)
1602 (0,5)		1502 (0,5)	
	1623 (0,5)		1614 (0)
	1649 (2)		1637 (0,5)
1655 (0,5)		1648 (0,5)	
3220 (3)		3175 (5)	
	3243 (4)		3184 (5)
3268 (2)		3198 (3 b)	
3310 (1)			3237 (1)
	3323 (6)	3248 (2 b)	
	3358 (8)		3287 (4)
3381 (3 b)		3306 (5)	
	3434 (6)		3316 (2)
		3334 (3 b)	
			3379 (4)

Beispiel ist in Tab. 3 das Raman-Spektrum der bereits 1874 beschriebenen[10] Oxalester-Thioharnstoff-Molekülverbindung den Spektren der Komponenten gegenübergestellt. Allgemein läßt sich über die Spektren der Molekülverbindungen sagen:

a) Anders als bei den Einschlußverbindungen treten Änderungen in den Spektren *beider* Komponenten auf.

b) Außer verschobenen Linien und solchen veränderter Intensität sind neue, zum Teil recht intensive Linien zu beobachten.

c) Die ν (NCN) verschiebt sich bei den Molekülverbindungen oft in umgekehrter Richtung als bei den Einschlußverbindungen.

d) Die ν (NH) finden sich in den Molekülverbindungen zum Teil unverschoben, oft ist jedoch die höchstfrequente Linie um etwa 35 cm^{-1} nach höheren Frequenzen verschoben.

e) Die Veränderungen in den Spektren der Molekülverbindungen sind spezifisch für den speziellen Komplex und nicht für alle analog.

Tabelle 3

Oxalester, fl. Eigene Aufn.	Komplex*	Thioharnstoff kristallisiert	Oxalester, fl. Eigene Aufn.	Komplex*	Thioharnstoff kristallisiert
	196 (0)				
	222 (0)		1275 (1 s b)	1275 (2?)	
320 (4)	333 (3)		1320 (1 s b)	1336 (8)	
379 (1)				1378 (1)	1368 (3)
	403 (2)	401 (0,5)		1391 (2)	1383 (4)
	420 (2)	422 (0,5)	1397 (2)	1403 (2)	
	479 (6)	478 (3)		1423 (0,5)	1420 (0)
	504 (1)	500 (1 b)		1439 (0,5)	
	523 (5)			1446 (0,5)	
	539 (2)		1453 (6)	1456 (1)	
		566 (0)	1475 (2)	1476 (3)	
	584 (0,5)	587 (1 b)		1593 (0,5)	
	598 (0,5)			1609 (0,5)	1614 (0)
	634 (1?)	630 (0)		1638 (0,5)	1637 (0,5)
	657 (0,5)		1760 (6)	1751 (10)	
	735 (20)	733 (10)	2878 (2)	2864 (1)	
	797 (5)		2903 (2)	2891 (0,5)	
	823 (3)			2911 (4)	
855 (4)			2938 (6)	2930 (6)	
873 (6)	882 (4)			2970 (7)	
908 (0 b)			2980 (8)	2980 (1)	
	934 (3)			3177 (0)	3184 (5)
1000 (1)				3200 (4)	
1021 (3)	1034 (3)			3230 (1)	3237 (1)
1097 (2)	1084 (5 b)	1096 (6 b)		3248 (3)	
1118 (2)	1121 (4)			3301 (5 b)	3287 (4)
1160 (0,5)				3313 (0,5?)	3316 (2)
1175 (0,5)				3362 (1?)	3379 (4)
1208 (0,5)				3417 (10)	

* Die mit ? versehenen Linien können durch Hg f oder g angeregt sein.

Zusammenfassend kann über die Spektren der Harnstoff- und Thioharnstoffaddukte gesagt werden, daß wir bei den Einschlußverbindungen kein Indiz für eine spezifische Wechselwirkung zwischen den Wirts- und Gastmolekülen fanden. Die Veränderungen in den Spektren der

Harnstoffe lassen sich durch die veränderten Molekülabstände und Gittersymmetrien verständlich machen. Bei den Molekülverbindungen liegen auf Grund der Spektren mehr oder weniger starke Wechselwirkungen zwischen den Partnern vor. Eine eingehende Diskussion der Ergebnisse soll in anderem Zusammenhang erfolgen. Für die Anwendung in der Analytik scheint uns wichtig, daß aus den Spektren hervorgeht, ob sich eine Molekülverbindung gebildet hat und welcher Art diese ist; Intensitätsmessungen an den ν (NCN) ermöglichen die Bestimmung von unverändertem Harnstoff in Gemischen mit Einschlußverbindungen.

Die Einschluß- und Molekülverbindungen sind zum großen Teil in der Literatur beschrieben[8,10,13,14,18], neu hergestellt sind die p-Diisobutylbenzol-Thioharnstoff-Einschlußverbindung und die Benzylidenaceton-Thioharnstoff-Molekülverbindung. Die Verbindungen wurden durch Vermischen der Komponenten mit gesättigter methanolischer Lösung der Harnstoffe hergestellt. Die Kristalle wurden scharf abgesaugt, nicht gewaschen und vorsichtig getrocknet. Harnstoff-Wasserstoffperoxyd wurde durch Abkühlen einer 60° C warmen Lösung von Harnstoff in 30% Wasserstoffperoxyd hergestellt.

Literatur

[1] Bergmann, G., u. G. Timm: Naturwissenschaften **45**, 359 (1958). — [2] Brandmüller, J.: Optik **12**, 389 (1955). — [3] Brandmüller, J. u. E. Schmid: Z. Physik **144**, 428 (1956). — [4] Cabannes, J., R. Lennuier u. M. Harrand: C. R. Acad. Sci. **223**, 301 (1946). — [5] Cojan, J.-L., u. A. Renaux: C. R. Acad. Sci. **247**, 1111 (1958). — [6] Holiday, E. R.: J. sci. Instruments **14**, 166 (1937). — [7] Kahovec, L., K. W. F. Kohlrausch, A. W. Reitz u. J. Wagner: Z. Phys. Chem. B**39**, 431 (1938). — [8] Lu, Chia-Si, E. W. Hughes and P. A. Giguère: J. Amer. chem. Soc. **63**, 1507 (1941). — [9] Luther, H., D. Mootz u. F. Radwitz: J. prakt. Chem. IV/**5**, 242 (1958). — [10] Nencki, M.: Ber. dtsch. chem. Ges. **7**, 779 (1874). — [11] Oldenberg, O.: J. opt. Soc. America **46**, 300 (1956). — [12] Schiedt, U. u. H. Reinwein: Z. Naturforsch. **7** b, 270 (1952). — [13] Schlenk, jr. W.: Liebigs Ann. Chem. **565**, 204 (1949). — [14] Schlenk, jr. W.: Liebigs Ann. Chem. **573**, 142 (1951). — [15] Schrader, B., F. Nerdel u. G. Kresze: Z. physik. Chem. N. F. **12**, 132 (1957). — [16] Spedding, F. H., and R. F. Stamm: J. chem. Physics **10**, 176 (1942). — [17] Stewart, J. E.: J. chem. Physics **26**, 248 (1957). — [18] Wendt, W., u. W. Ried: Angew. Chem. **63**, 218 (1951). — [19] White, J. U., N. L. Alpert and A. G. de Bell: J. opt. Soc. America **45**, 154 (1955).

Dozent Dr.-Ing. G. Kresze, Org.-chem. Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg 2, Straße des 17. Juni 115

Aus dem Hauptlaboratorium der E. Merck A.G., Darmstadt

Messung der UV-Absorption im Bereich von 185 bis 200 mμ mit normalen Quarz-Spektralphotometern

I. Nachweis drei- und vierfach substituierter Doppelbindungen in Steroiden

Von

BRUNO HAMPEL

Mit 5 Textabbildungen

(Eingegangen am 20. April 1959)

Die Anregung, die kurzwellige Meßgrenze im UV durch Spülung des Monochromators mit Stickstoff, Wasserstoff oder Argon nach kurzen Wellen zu verschieben, ist nicht neu. Wirklich durchführbar geworden ist sie aber erst, seitdem Quarzglas im Handel ist, dessen Durchlässigkeitsgrenze in der Gegend um 180 mμ liegt. Einige Instrumentenfirmen verkaufen bereits Zusatzeinrichtungen für ihre Spektrometer, die ein bequemes Spülen von Monochromator, Lampen- und Zellengehäuse ermöglichen.

Trotz dieser Hinweise sind bisher noch keine Beispiele für die Verwendung einer solchen Technik oder Ergebnisse von Messungen bekannt geworden. Eine Reihe von Autoren haben versucht, durch die Messung der kurzwelligen Endabsorption eine Charakterisierung von Doppelbindungen zu erreichen[1–3,6]. Insbesondere für Forschungen auf dem Gebiet der Steroide interessiert ein eindeutiger Nachweis der drei- und vierfach substituierten Doppelbindung, da sich in Steroiden die dreifach substituierte Doppelbindung mit anderen Methoden nur schwer, die vierfach substituierte praktisch gar nicht nachweisen läßt. LARDON u. REICHSTEIN[6] konnten mit einem Instrument ohne Spülung fast bis 190 mμ messen, ebenso wie TAYLOR u. JONES[8].

In unserem Laboratorium trat ebenfalls der Wunsch nach einem sicheren Nachweis der dreifach substituierten Doppelbindung in Steroiden auf. Da kein Vakuum-Monochromator zur Verfügung stand, mußte mit einem vorhandenen Beckman-DK 2 Spektralphotometer gearbeitet werden.

Experimenteller Teil

Beschreibung der Meßeinrichtung

Spektralphotometer. Beckman-DK 2 mit der von Beckman gelieferten Spülvorrichtung für Stickstoff. Sie versorgt Monochromator, Lampen- und Photozellengehäuse mit Stickstoff. Alle Durchführungen werden gut abgedichtet bzw. verkittet. Der durchbrochene Deckel des Lampengehäuses wird durch einen geschlossenen

Deckel ersetzt, der mit einer Gummidichtung versehen ist und fest angezogen werden kann. Der Deckel des Probengehäuses liegt nur lose auf. Hier entweicht das Spülgas.

Stickstoff. Technischer Stickstoff ist in der Regel ausreichend mit einer Strömungsgeschwindigkeit von etwa 400 l/Std.

Küvetten. Standardküvetten 12,5 × 50 mm, Schichttiefe 1 mm, aus Ultrasil (Hellma).

Lösungsmittel. Cyclohexan für UV-Spektroskopie (Merck) kann ohne weitere Behandlung verwendet werden.

Betriebsbedingungen des DK 2. Volle SEV-Empfindlichkeit (× 20), Empfindlichkeitsregler auf 200, Zeitkonstante des Schreibers auf 0,2 sec, Registriergeschwindigkeit 2 min/Umdrehung der Wellenlängenscheibe.

Streulichtfilter. Eine Lösung von Citronellal, 0,1%ig in Äthanol. Schichtdicke 1 mm, in den zur Messung verwendeten Küvetten.

Durchführung der Messungen

20 min vor Beginn der Messungen wird der Stickstoffstrom angestellt. Dann registriert man die 100%-Linie mit den beiden 1 mm-Küvetten in beiden Strahlengängen. Nun wird die Probenküvette entleert und mit der Probenlösung gefüllt. Man registriert die Absorptionskurve. Anschließend wird die Probenküvette gegen das Streulichtfilter ausgewechselt und das Streulichtverhältnis $S = J_s/J_b + J_s$ registriert. (J_s = Streulichtenergie im Bezugsstrahlengang = Streulichtenergie im Meßstrahlengang, J_b = Nutzenergie im Bezugsstrahlengang.) Nach der Formel

$$T = \frac{T_s - S}{1 - S} \qquad (1)$$

wird die registrierte scheinbare Durchlässigkeit T_s korrigiert und ergibt eine korrigierte Absorptionskurve, der Wellenlänge und Extinktion des Maximums entnommen werden.

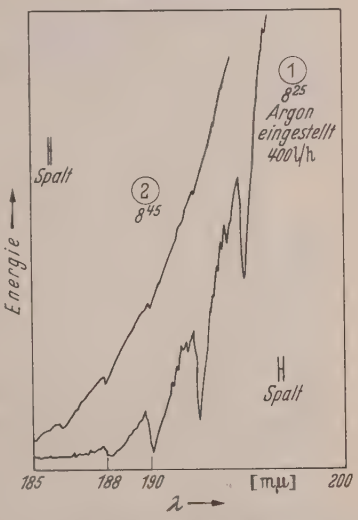


Abb. 1. Energiespektrum der Wasserstofflampe, gemessen mit Beckman DK 2. (*1*) ohne Spülung mit Stickstoff, (*2*) mit Spülung. Spaltbreite: 0,2 mm

Abb. 1 stellt die durch die Spülung mit Stickstoff erzielte Verbesserung der Energieverhältnisse dar. Um das Streulichtverhältnis möglichst niedrig zu halten, muß man ein Maximum an Energie herausholen, d. h. die Justierung der Wasserstofflampe, die recht kritisch ist, muß sehr sorgfältig geschehen.

Da man schon innerhalb weniger Tage ein erhebliches Nachlassen der Energie beobachten kann, ist ein häufiges Nachjustieren erforderlich. Alle Messungen werden stets durch Beobachtung des Streulichtverhältnisses kontrolliert, das bei 185 mμ nicht über 0,35 ansteigen darf. Auch vom Alter der Wasserstofflampe hängen die Energieverhältnisse ab. Durch Einsetzen einer neuen Lampe können sie häufig erheblich verbessert werden. Zur Entfernung des Sauerstoffes im System sind 20 min bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 400 l/min Stickstoff ausreichend.

Von den im Bereich 180—200 mμ genügend durchlässigen Lösungsmitteln haben nur die aliphatischen Kohlenwasserstoffe ein ausreichendes Lösungsvermögen für Steroide. Von diesen wird Cyclohexan als wahrscheinlich bestes Lösungsmittel verwendet. Die Durchlässigkeit einer mit Cyclohexan gefüllten Küvette von 1 mm Schichtdicke ist etwa 0,4 bei 190 mμ, d. h. man verliert gut die Hälfte der zur Verfügung stehenden Energie. Da die Absorption der gefüllten Küvette jedoch zu einem großen

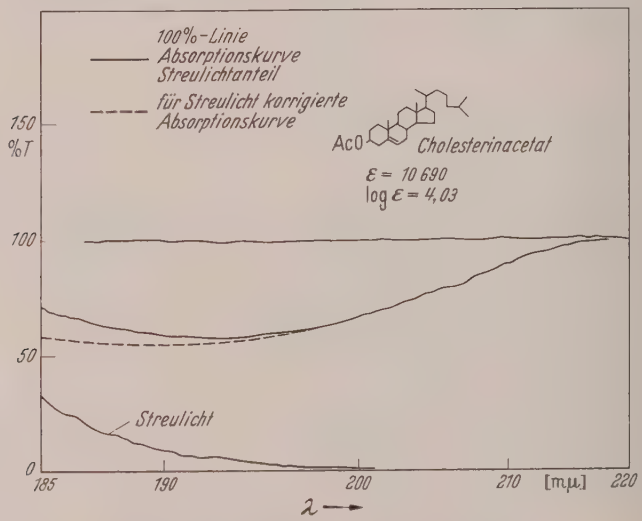


Abb. 2. UV-Absorption von Cholesterylacetat

Teil von dem Quarzglas der Küvettenfenster verursacht ist, bringt ein Übergang zu noch besser durchlässigen Lösungsmitteln oder kleinerer Schichtdicke keinen großen Gewinn an Energie bzw. Streulichtverhältnis. Dafür steigen die Schwierigkeiten beim Lösen der Substanzen, deren Konzentration dann entsprechend hoch gewählt werden muß. Bei einer Stellung des Empfindlichkeitsreglers auf 200 beträgt die Spaltbreite etwa 1,4 mm bei 185 mμ; sie wird beim Beckman DK 2 durch ein Servosystem von der im Bezugsstrahlengang zur Verfügung stehenden Energie gesteuert. Unter diesen Bedingungen ergibt sich ein noch erträgliches Rauschen, das durch Wahl einer größeren Zeitkonstante und langsamerer Registriergeschwindigkeit weiter herabgesetzt werden kann.

Abb. 2 zeigt als Beispiel für die Durchführung das Absorptionsspektrum des Cholesterylacetates.

Die Formel (1) für die Streulichtkorrektur gilt unter folgenden einschränkenden Bedingungen: 1. Die Probe absorbiert kein Streulicht. 2. Das Filter, mit dem das Streulicht gemessen wird, absorbiert nur die

Nutzstrahlung kurzer Wellenlänge und kein Streulicht. Beide Bedingungen sind nicht streng erfüllbar. Eine Diskussion verschiedener Fälle der Streulichtmessung (siehe Anhang, S. 63) ergibt, daß die Fehler der Streulichtmessung am kleinsten sind, wenn man an Stelle der Probenküvette ein Filter einschaltet, das die gleichen Reflexionseigenschaften hat wie die Probenküvette. Aus diesen Gründen benutzt man zweckmäßig eine geeignet absorbierende Lösung in den Meßküvetten.

Die nach (1) ermittelten Werte für die wahre Durchlässigkeit T sind in zweierlei Hinsicht gefälscht: 1. Das Streulichtverhältnis wird bei der Streulichtmessung zu klein gefunden wegen der Absorption von Streulicht im Filter. 2. Die scheinbare Durchlässigkeit T_s wird zu klein gefunden wegen der Absorption von Streulicht in der Probe. Man erkennt, daß beide Effekte wegen der Differenz im Zähler eine teilweise Fehlerkompensation bewirken. Eine weitere Kompensation erfolgt wegen der mathematischen Form des Ausdrucks

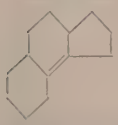
$$\text{Für } T_s \to 1 \text{ geht } T_s - T \to 0.$$

Hieraus folgt, daß zur Vermeidung von Fehlern 2. Ordnung bei nicht zu kleinen Durchlässigkeiten zu messen ist.

Ergebnisse

Von Verbindungen mit vierfach substituierter Doppelbindung haben wir nur ein Beispiel gemessen, da uns Substanzen dieses Typs nicht ausreichend zur Verfügung gestanden haben (Tab. 1) und dieser Verbindungstyp bereits von Reichstein ausführlich untersucht wurde. Steroide dieses Typs absorbieren je nach der Lage und den sterischen Verhältnissen bei 200—208 mμ. Die aliphatischen Verbindungen dieses Typs haben eine

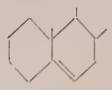
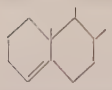
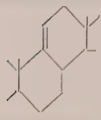
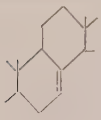
Tabelle 1. *UV-Absorption der vierfach substituierten Doppelbindung und von Verbindungen ohne Doppelbindung*

Typ	Verbindung	λ_m	ε	Herk.*
	3β, 11α-Diacetoxy-5β-ätien-(8,14)-säuremethylester	204	9600	L
	3β-Acetoxy-ergosten-(8,14)	206	11200	L
	3α,12α-Dihydroxy-5β-cholen-(8,14)-säuremethylester	202	10590	H
	Tetramethyläthylen	189	10000	K
	Tetramethyläthylen	192	10700	J
gesättigt	17β-Hydroxy-5β-androstanon-3	kein M.	2600**	H
	3α-Hydroxy-5α-androstanon-17	kein M.	2500**	H
	3β-Acetoxy-5α-spirostanon-12	kein M.	5000**	H

* L = Lardon u. Reichstein[6]; K = Klevens u. Platt[5]; J = Jones u. Taylor[4]; H = eigene Messungen. — ** Messung bei 185 mμ.

wesentlich kurzwelligere Absorption. Die Absorption der dreifach substituierten Doppelbindungen liegt bei kürzeren Wellenlängen, und zwar in Steroiden bei 191 bis 198 mμ (Tab. 2). Man erkennt, daß speziell die $\Delta^{5,6}$-Doppelbindung ziemlich genau zwischen 190 und 192 mμ liegt. Aus welchem Grunde die Verschiebung der Absorption beim Übergang vom drei- zum vierfach substituierten Typ bei den Steroiden besonders groß ist, soll hier nicht im einzelnen erörtert werden; jedoch sei auf diese

Tabelle 2. *UV-Absorption der dreifach substituierten Doppelbindung*

Typ	Verbindung	λ_m	ε	Herk.*
	3β-Acetoxy-androsten-5-on-17	192,5	10400	H
	3β-Acetoxy-cholesten-5	189	10700	H
	3β,21-Diacetoxy-17α-hydroxy-pregnen-5-on-20	192	12440	H
	3β,17α-Diacetoxy-pregnen-5-on-20	190	11000	H
	3β-Hydroxy-16,17α-epoxy-pregnen-5-on-20	191	14770	H
	Diosgenin	192,5	9500	H
	3α-Methyl-3β,17β-dipropoxy-androsten-5	191	11560	H
	3β-Acetoxy-6β-fluor-pregnen-4-on-20	191	14300	H
	3β,17α-Diacetoxy-6β-fluor-pregnen-4-on-20	194	15900	H
	3β-Chlor-5β-cholen-9(11)-säure-methylester	191	8000	H
	3α-Acetoxy-5β-cholen-7-säure-methylester	192—194	7000	H
	Citronellal	189,5	13100	H

* H = eigene Messungen.

Tatsache aufmerksam gemacht. Wenn eine Doppelbindung vorhanden ist, muß der molare dekadische Extinktionskoeffizient in diesem Bereich größer als 6000 sein. Wir haben aber nur wenige Fälle mit einem Extinktionskoeffizienten unter 10000 gefunden, womit wir uns im Einklang mit den meisten bisher veröffentlichten Ergebnissen befinden[4 6]. Allerdings ist für andere Typen als $\Delta^{5,6}$-Steroide das Material noch nicht sehr reichhaltig. Von acyclischen Systemen sind bisher nur zwei Beispiele bekannt, Citronellal und 2-Methyl-2-penten, die beide um 190 mμ absorbieren.

Neuerdings sind von TURNER[9] Messungen an Steroiden und einigen Triterpenen mit einem Vakuummonochromator veröffentlicht worden. Diese zeigen hinsichtlich der Wellenlänge befriedigende Übereinstimmung mit unseren Messungen und denen älterer Autoren, die Maximalwerte der Extinktion sind aber zum Teil erheblich niedriger.

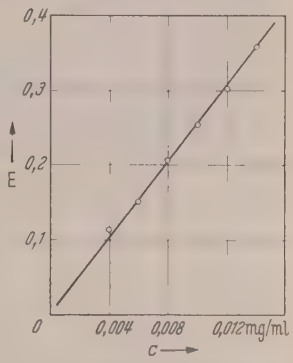


Abb. 3. Prüfung des Lambert-Beerschen Gesetzes bei 192 mμ

Eindeutig erkennbar wird auch schon die Absorption der Carbonyl- und der Acetoxy-Gruppe (Tab. 1). Sie liegt im Bereich um 185 mμ und hat wechselnde Intensität. Der Strukturaufklärung wird sie wahrscheinlich keine sehr bedeutenden Dienste leisten können, da ihre Absorption zu gering ist.

Die *Prüfung des Lambert-Beerschen Gesetzes* in diesem Bereich wurde ebenfalls durchgeführt. Wir benutzten zu den Messungen das Diacetat eines Steroidalkohols, das 3α,21-Diacetoxy-17α-hydroxy-pregnen-5-on-20. In bekannter Weise wurden steigende Mengen des Alkohols ein gewogen und gegen Lösungs-

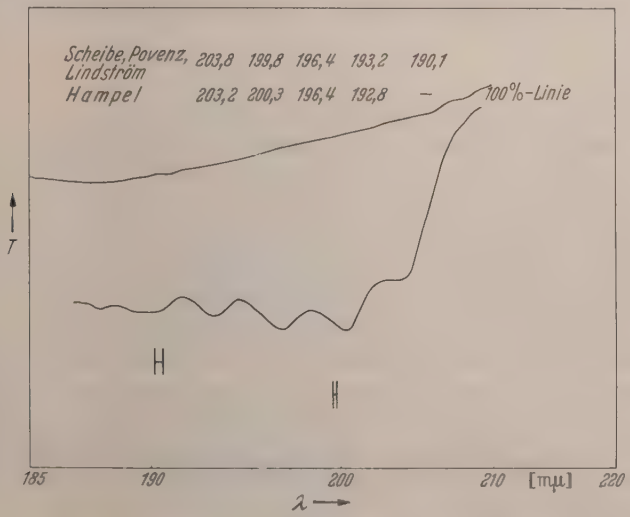


Abb. 4. UV-Absorption von Benzoldampf, $p \approx 0{,}1$ Torr, $d = 5$ cm

mittel gemessen. Die gemessenen Durchlässigkeiten wurden für Streulicht korrigiert und gegen die Konzentration aufgetragen (Abb. 3). — Die Proportionalität zwischen Konzentration und Extinktion ergibt sich

einwandfrei, was zusätzlich zeigt, daß die Streulichtkorrektur etwa in Ordnung sein muß. Allerdings ist die Streuung der Meßwerte im kurzwelligen UV größer als im nahen UV, so daß eine angemessene analytische Genauigkeit bei quantitativen Bestimmungen nur durch Erhöhung der Zahl der Meßwerte erzielt werden kann.

Zur *Prüfung der Wellenlängenskala* standen außer Emissionslinien der Elemente kaum geeignete Objekte zur Verfügung. Da erstere wegen der Versuchsanordnung nicht benutzt werden konnten, wurden die Messungen von SCHEIBE, POVENZ u. LINDSTRÖM[7] am Benzoldampf wiederholt.

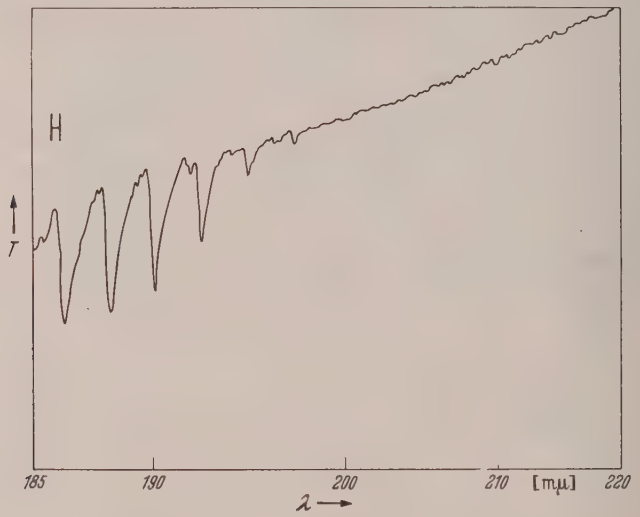


Abb. 5. UV-Absorption von Sauerstoff, $p \approx 760$ Torr, $d = 10$ cm

Es ergab sich hinsichtlich der Wellenlänge befriedigende Übereinstimmung (Abb. 4). Die Prüfung der Extinktionskoeffizienten war für uns wegen experimenteller Schwierigkeiten nicht möglich.

Zur *Prüfung des Auflösungsvermögens* ist das Spektrum des Sauerstoffs registriert worden. Abb. 5 zeigt, daß die Schwingungsstruktur einwandfrei aufgelöst ist. Auf Energieregistrierungen mit einer spektralen Spaltbreite von etwa 0,5 Å ist sogar die Rotationsfeinstruktur einwandfrei erkennbar. Die Banden eignen sich vorzüglich für die Wellenlängenkalibrierung in diesem Gebiet. Bisher sind aber noch keine Wellenlängenangaben hierüber gefunden worden.

Schlußbemerkungen

Abschließend kann festgestellt werden, daß durch die hier dargestellte Arbeitstechnik das Gebiet der UV-Spektroskopie ohne großen Aufwand bis 185 mμ erweitert werden kann. Damit ist der größte Teil der im

Vakuum-UV liegenden analytischen Möglichkeiten prinzipiell auch ohne Benutzung eines Vakuummonochromators zugänglich geworden. (Neben dem Nachweis isolierter Doppelbindungen spielt die Bestimmung einkerniger Aromaten in Erdölfraktionen eine gewisse Rolle.) Die beschriebene Methodik ist zweifellos ausbaufähig. Es werden — außer der Spülung mit Stickstoff — keine weiteren speziellen Maßnahmen zur Verbesserung der Energieverhältnisse im fernen UV unternommen, da das zur Verfügung stehende Instrument den größten Teil des Arbeitstages für normale Aufgaben gebraucht worden ist.

Spezielle Maßnahmen zur Verbesserung der Energieverhältnisse können die Lichtquelle, die Optik und den Empfänger betreffen. Nach der Entfernung des Sauerstoffs aus dem Monochromator scheint der größte Energieverlust in der Absorption des Quarzprismas zu liegen. Ein Ersatz durch ein Lithiumfluorid-Prisma dürfte erhebliche Verbesserung bringen, während der zu erwartende Verlust an Auflösung in Anbetracht der verhältnismäßig breiten Banden in diesem Gebiet zu verschmerzen wäre. Die Wasserstofflampe könnte durch eine Spezialkonstruktion mit Lithiumfluorid-Fenster und der Sekundär-Elektronen-Vervielfacher durch einen Photonenzähler ersetzt werden. Insbesondere diese Änderung ist nicht ohne einen gewissen Aufwand durchzuführen, allerdings wird schon die Auswechslung des Prismas den nutzbaren Bereich bis etwa 178 mμ ausdehnen.

Anhang

Diskussion der Streulichtmessung

Im Text sind die Bedingungen erwähnt worden, die für die exakte Gültigkeit der Formel (1) erfüllt sein müssen: 1. Keine Absorption von Streulicht in der Probe. 2. Keine Absorption (und Reflektion) von Streulicht im Filter. Da beide Bedingungen nicht erfüllt sind, erhebt sich die Frage nach dem Meßverfahren, das sich den idealen Verhältnissen am besten annähert. Eine exakte Diskussion der Streulichtverhältnisse verbietet sich an dieser Stelle, da sie zu kompliziert werden würde. Neben dem Idealfall werden daher nur drei Spezialfälle besprochen.

Erklärung der Abkürzungen:
I_o Intensität der Meßstrahlung vor den Küvetten. I_{so} Intensität des Streulichtes vor den Küvetten. T_L Durchlässigkeit des Lösungsmittels für die Meßstrahlung. R_p, R_s = Reflexionsvermögen von Proben- und Lösungsmittelküvette, bzw. Streulichtfilter. Beide werden als unabhängig von der Wellenlänge angenommen. A_p, A_s Absorptionsvermögen der Probenküvette bzw. des Streulichtfilters für Streulicht. Das Absorptionsvermögen der Lösungsmittelküvette für Streulicht wird durchweg zu Null angenommen.

Idealfall. Das Streulicht wird weder in der Probe noch im Streulichtfilter absorbiert, die Reflexionsverluste am Streulichtfilter sind gleich Null. Dann ergeben sich die Energieverhältnisse gemäß folgendem Schema:

V. Str. $I_o - I_{so}$ $I_o\,(1-R_p)\,T_L + I_{so}\,(1-R_p)$
Pr. Str. $I_o + I_{so}$ $I_s = I_{so}\,(1-R_p)$.

R, A 0

Im Vergleichsstrahlengang ist die Intensität des auf die Lösungsmittelküvette fallenden Lichtes $I_o - I_{so}$. Die Meßstrahlung wird um den Faktor $(1-R_p)$ durch Reflexion und um den Faktor T_L durch Absorption geschwächt. Die Streustrahlung wird nur um den Faktor $(1-R_p)$ durch Reflexion geschwächt, da die Absorption zu Null angenommen ist. Im Probenstrahlengang wird das Streulicht gemäß Voraussetzung nur durch Reflexion an der Probenküvette geschwächt.

Man erhält dann für das registrierte Streulichtverhältnis

$$S_{id} = \frac{I_{so}}{I_o T + I_{so}} \tag{2}$$

d. h. Übereinstimmung mit (1), da $I_s = I_{so}$ und $I_b = I_o \cdot T_L$ ist.

Fall 1. Die Anordnung der absorbierenden Elemente ist wie im Idealfall, jedoch werden jetzt auch die Absorptions- und Reflexionsverluste im Probenkanal berücksichtigt:

V. Str. $I_o + I_{so}$ $I_o\,(1-R_p)\,T_L + I_{so}\,(1-R_p)$
Pr. Str. $I_o + I_{so}$ $I_s = I_{so}\,(1-R_p)\,(1-A_p)\,(1-R_s)\,(1-A_s)$.

Man erhält für das registrierte Streulichtverhältnis

$$S = \frac{I_{so}\,(1-A_p)\,(1-R_s)\,(1-A_s)}{I_o \cdot T_L + I_{so}}, \tag{3}$$

d. h. einen zu kleinen Wert.

Fall 2. Es wird nur das Streulichtfilter in den Probenkanal gesetzt, der Vergleichsstrahlengang bleibt frei.

V. Str. $I_o + I_{so}$ $I_o + I_{so}$
Pr. Str. $I_o + I_{so}$ $I_s = I_{so}\,(1-R_s)\,(1-A_s)$.

Das Streulichtverhältnis ist nun

$$S = \frac{I_{so}\,(1-R_s)\,(1-A_s)}{I_o + I_{so}}. \tag{4}$$

Wir haben im Zähler weniger Korrekturen als im Fall 1, dafür aber im Nenner I_o statt $I_o \cdot T_L$. Im interessierenden Gebiet ist nun T_L etwa 0,3—0,5, d. h. der Nenner wird um den Faktor $1/T_L$ zu groß und das Streulichtverhältnis um diesen Faktor zu klein.

Fall 3. Es wird statt der Probenküvette das Streulichtfilter eingesetzt:

V. Str. $I_o + I_{so}$ $I_o\,(1-R_p)\,T_L + I_{so}\,(1-R_p)$
Pr. Str. $I_o + I_{so}$ $I_s = I_{so}\,(1-R_s)\,(1-A_s)$.

Man hat jetzt

$$S = \frac{I_{s0}\,(1-R_s)\,(1-A_s)}{I_0\,(1-R_p)\,T_L + I_{s0}\,(1-R_p)}\,.$$

Setzt man nun $R_p = R_s$, so erhält man

$$S = \frac{I_{s0}\,(1-A_s)}{I_0 \cdot T_L + I_{s0}}\,. \qquad (5)$$

Die Gleichsetzung von R_p und R_s ist gerechtfertigt, wenn Filter und benutzte Küvetten die gleichen Reflexionseigenschaften haben. Der Vergleich von (2), (3), (4) und (5) zeigt, daß (5) die Werte liefert, die dem Idealfall am nächsten kommen. Gänzlich unzuverlässig ist bei der starken Absorption des Lösungsmittels das Verfahren 2.

Literatur

[1] Bladon, P., H. B. Henbest u. G. W. Wood: J. chem. Soc. (London) **1952**, 2737. — [2] Dorfman, L.: Chem. Reviews **53**, 47 (1953). — [3] Eglinton, G., E. R. H. Jones u. M. C. Whiting: J. chem. Soc. (London) **1952**, 2873. — [4] Jones jr., L. C., u. L. W. Taylor: Analyt. Chemistry **27**, 228 (1955); vgl. diese Z. **148**, 397 (1955/56). — [5] Klevens, H. B., u. J. R. Platt: Techn. Rep. 1953—1954, Teil 1, S. 145ff. Off. Naval Res. Proj. Nr. 019101. — [6] Lardon, A., u. T. Reichstein: Helv. chim. Acta **41**, 904 (1958). — [7] Scheibe, G., F. Povenz u. C. F. Lindström: Z. physik. Chem., Abt. B, **20** 300 (1933). — [8] Taylor, L. W., u. L. C. Jones jr.: Analyt. Chemistry **28**, 1706 (1956); vgl. diese Z. **157**, 379 (1957). — [9] Turner, D. W.: J. chem. Soc. (London) **1957**, 4555; **1959**, 30.

Dr. B. Hampel, E. Merck A.G., Darmstadt, Frankfurter Str. 250

Analytische Probleme der IR-Spektroskopie*

Von
R. Mecke

Nach einem kurzen historischen Überblick über die Entwicklung der IR-Spektroskopie als analytischer Untersuchungsmethode wird auf einige neuere Probleme eingegangen. Während die „Frequenz-Spektroskopie" nach Auffinden zahlreicher charakteristischer Frequenzen ihre stärkste Entwicklung hinter sich hat, und nachdem man an den verschiedenen Dokumentationswerken heute über ein recht umfangreiches Spektrenmaterial verfügt, tritt immer mehr die „Intensitäts-Spektroskopie" in den Vordergrund. Sie fand bisher wegen der schwierigen exakten Ausführung und des großen Zeit- und Arbeitsaufwandes ihrer Methoden nicht die Verbreitung, die sie auf Grund ihrer Bedeutung verdient, sodaß man über „charakteristische Intensitäten" noch sehr wenig weiß. Im Vortrag wird auf die physikalischen Grundlagen des Intensitätsproblems und die Möglichkeiten der Anwendung für analytische Zwecke

* Referat.

eingegangen. Die für die Intensitätsmessungen zu stellenden Anforderungen an die Spektrometer, nämlich hohe Auflösung und fortlaufende Extinktions-Integration bei der Aufnahme eines Spektrums, haben bereits ihre Reaktion in entsprechenden Neuentwicklungen der Gerätehersteller gefunden.

Ein weiteres wichtiges Aufgabengebiet der IR-Spektroskopie stellt die Untersuchung des kristallinen Zustandes dar, insbesondere die Untersuchung der Polymorphie und der Wechselwirkung der Moleküle in der Elementarzelle. Ein wichtiges Werkzeug ist hierbei die Untersuchung des IR-Dichroismus.

Schließlich wird in diesem Zusammenhang auf die Problemstellungen der auf der Tagung vorgetragenen Arbeiten aus dem Freiburger Institut hingewiesen (S. 106, 114, 120, 127).

Aus dem Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie, Dortmund-Aplerbeck

Neuere Entwicklungen in der apparativen Technik der IR-Spektroskopie

Von
G. Bergmann

Mit 1 Textabbildung

(Eingegangen am 8. Juni 1959)

Die Fortschritte der Meßtechnik im infraroten Spektralbereich bis zu ihrem derzeitigen hohen Stande sind die Grundlage der breiten Anwendung, die die IR-Spektroskopie heute findet. Obwohl die Existenz infraroter Strahlung durch Herschel bereits seit über 150 Jahren bekannt ist, hat erst in den letzten 20 Jahren die Konstruktion ausgereifter, betriebssicherer und leistungsfähiger automatischer IR-Instrumente in großem Maße eingesetzt. Hat zu Beginn dieser Phase das Schwergewicht auf der Entwicklung geeigneter elektrischer und mechanischer Einrichtungen wie Empfänger, Verstärker, Schreiber, Modulations- und Kompensationseinrichtungen gelegen, so scheint in jüngster Zeit der größte Fortschritt auf dem Gebiet der Optik erreicht zu sein. Dabei soll nicht verkannt werden, welchen Anteil die Methoden der Regeltechnik, insbesondere die umfangreiche Einführung von Servomechanismen gehabt haben.

I. Allgemeines zur Beurteilung von IR-Spektrometern

Es ist sicher unzweckmäßig, die Beurteilung von IR-Spektrometern, ihren Vergleich und insbesondere die Bewertung von Neuentwicklungen nach subjektiven Maßstäben vorzunehmen. Vielmehr muß die Betrachtung

der *Information*, die ein Instrument zu liefern in der Lage ist, und ihr Vergleich von Gerät zu Gerät die Grundlage einer objektiven Wertung sein. In zweiter Linie ist der Zeit- und Arbeitsbedarf zu berücksichtigen, der erforderlich ist, eine bestimmte Information zu erlangen, und schließlich sind Fragen der Betriebssicherheit, der Bequemlichkeit und andere, nicht zuletzt auch der Preis, zu prüfen.

Der Begriff „Information" in diesem Zusammenhang bedarf der Erläuterung:

Er läßt sich aufspalten in die Einzelfragen:

Spektraler Arbeitsbereich,
Auflösung und spektrale Reinheit,
Nachweisgrenze,
Genauigkeit (Reproduzierbarkeit der Meßwerte),
Richtigkeit,
Kenntnis der Analysenfunktion.

Um in einer vorgegebenen Zeit eine bestimmte *Information* zu erhalten, muß man einen bestimmten *Aufwand* treiben, der sich in einen apparativen und einen mehr manuellen Teil aufspalten läßt. Letzterer umfaßt die Probenvorbereitungsarbeit, die Meßarbeit selbst und gegebenenfalls die Verarbeitung der rohen Meßdaten. Abb. 1 zeigt eine schematische Darstellung dieser Verhältnisse. Dabei sei hinzugefügt, daß die zunächst anfallende *spezielle Information* häufig bereits für interne Meßaufgaben ausreicht; allgemein übertragbare Werte gewinnt man jedoch erst nach *Reduktion* der Meßwerte, d.h. nach Befreiung von individuellen Einflüssen des Meßapparates, des Verfahrens und der gewählten Arbeitsbedingungen. Die *Interpretation* der ermittelten Information schließlich ist eine Frage der richtigen Anwendung der Theorie, der Erfahrung, des Vergleichsmaterials, das herangezogen wird, und der geschickten Kombination der spektrometrisch ermittelten Information mit Erkenntnissen aus anderen Untersuchungsmethoden. Über den Erfolg dieses Teils läßt sich nur im Einzelfall etwas aussagen.

Die nähere Beleuchtung des Einflusses der benutzten Apparate auf die erreichbare Information zeigt nun, daß die angeführten Einzelfragen sehr stark miteinander gekoppelt sind. So gewinnt man erfahrungsgemäß an Reproduzierbarkeit, wenn man das effektive Auflösungsvermögen eines Apparates — z.B. durch Erhöhung der spektralen Spaltbreite — verkleinert, andererseits verliert man auf diese Weise an Nachweisempfindlichkeit und verändert wegen der Abhängigkeit der gemessenen scheinbaren Extinktion von natürlicher Bandenbreite und spektraler Spaltbreite die Analysenfunktion. Es zeigt sich nun, daß man durch Verbesserung *einer* Eigenschaft eines Gerätes in den meisten Fällen einen Gewinn in *allen* Einzelgebieten, die unter dem Oberbegriff „Information" zusammengefaßt sind, erhält. So haben z.B. moderne kommerzielle

IR-Geräte ein gegenüber älteren Instrumenten erheblich verbessertes theoretisches Auflösungsvermögen. Nun zeigt sich oft, daß dieses erhöhte Auflösungsvermögen zu keiner besseren Auflösung vieler Absorptionsbanden eines Spektrums führt, da die natürliche Bandenform, auch bei kleinerem Auflösungsvermögen, bereits ausreichend nachgebildet wird.

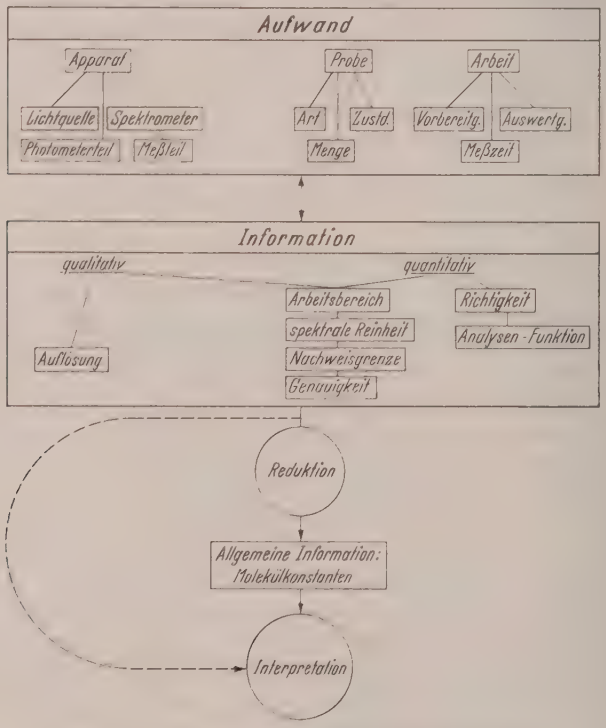


Abb. 1. Zur Erläuterung der spektrometrischen Information

Es taucht also die Frage nach dem Sinn einer weiteren Verbesserung auf. Sie läßt sich in folgender Weise beantworten: Die erreichbare Reproduzierbarkeit einer Meßeinrichtung hängt in erster Linie vom Verhältnis des Nutzsignals S (signal) zum Störsignal N (noise) ab, das seine Quelle in statistischen Schwankungen der Lichtquellen, Empfänger und Verstärker hat. Dieses Verhältnis läßt sich nun entweder verbessern durch Verkleinerung des Störsignals – ein viel beschrittener, jedoch oft mühevoller Weg – oder aber durch Vergrößerung des Nutzsignals:

Das Signal S ist in einem Spektrometer dem Strahlungsstrom Φ proportional, der sich seinerseits aus dem Lichtleitwert Λ und der Strahlungsdichte B_λ errechnen läßt.

$$S = \alpha \Phi = \alpha \cdot B_\lambda \cdot \Lambda. \tag{1}$$

Normalerweise wird der Lichtleitwert eines Spektrometers nun durch die Dimensionen des Monochromators bestimmt:

$$\Lambda = \frac{\tau \cdot s \cdot h \cdot W \cdot H}{f^2} \tag{2}$$

(τ = Durchlaßgrad, s = Spaltbreite, h = Spalthöhe, H = Prismenhöhe, W = Bündelbreite, f = Kollimatorbrennweite.)

Unter der Annahme einer dreieckförmigen Spaltfunktion läßt sich die Strahlungsdichte für ein Kontinuum näherungsweise darstellen durch $B_\lambda = \mathfrak{B}_\lambda \cdot \Delta\lambda$.

($\mathfrak{B}_\lambda$ = spektrale Verteilungsfunktion des Strahlers, $\Delta\lambda$ = spektrale Spaltbreite.)

Eliminiert man für den Fall minimaler Ablenkung im Prismenspektrometer die Bündelbreite W mit den Abmessungen der Prismen und die lineare Spaltbreite s mit der zugehörigen spektralen Spaltbreite $\Delta\lambda$, so erhält man

$$S = \alpha \cdot \mathfrak{B}_\lambda \cdot \tau \cdot \frac{h \cdot H}{f} \cdot (\Delta\lambda)^2 \cdot 2b \cdot (-dn/d\lambda). \tag{3}$$

Da nun das theoretische Auflösungsvermögen eines Littrow-Monochromators $R_0 = -2b \cdot dn/d\lambda$ ist (b = Basisbreite, $dn/d\lambda$ = Dispersion des Prismenmaterials), erkennt man sofort, daß bei gleicher spektraler Spaltbreite $\Delta\lambda$ die Größe des Signals dem theoretischen Auflösungsvermögen proportional ist. Hier liegt also die innere Berechtigung der weiteren Steigerung des Auflösungsvermögens, die der Leervergrößerung bei Spektrographen vergleichbar ist.

II. Neuere Entwicklungen

Im folgenden soll nun im einzelnen über Fortschritte in der apparativen Entwicklung der IR-Spektroskopie unter den behandelten Gesichtspunkten berichtet werden.

1. Nahes und mittleres Infrarot

a) Lichtquellen

Die Schranke, die das Plancksche Gesetz für die Strahlungsverteilung im Kontinuum festlegt, läßt wesentliche Verbesserungen der vorhandenen Lichtquellen nicht erwarten. Lediglich für die Mikrospektroskopie werden zunehmend Zirkon-Punktlichtlampen (3200° K) benutzt, vornehmlich in Verbindung mit außerhalb der Achse (off-axis) geschnittenen elliptischen oder torischen Spiegeln, die eine brauchbare vergrößerte Abbildung der kleinen Lichtquelle auf den Spektrometerspalt gestatten[6].

b) Empfänger

Die bislang bekannten thermischen Empfänger (Thermoelemente, Bolometer) haben nahezu die theoretische Grenze der Empfindlichkeit erreicht.

Empfindlichkeitssteigerungen sind hier vor allem durch Benutzung bei tiefen Temperaturen erzielt worden[3]. Dabei wird zumeist bei der Temperatur des flüssigen Heliums gearbeitet.

Die langwellige Empfindlichkeitsgrenze von Halbleiterzellen und Transistoren ist inzwischen bis über 30 μ hinausgeschoben worden, insbesondere durch Verwendung von Indiumantimonid und Germanium; die Zeitkonstanten liegen in der Größenordnung von einigen Mikrosekunden, die äquivalente Rauschleistung bei 10^{-10} W (800 Hz, Bandbreite 1 Hz)[15]. Nach Messungen von Platt[22] gilt für die Anwendung der Halbleiterzellen eine ähnliche Gesetzmäßigkeit wie für die Reihenfolge der Prismen: die günstigste Empfindlichkeit der Halbleiterzellen findet sich unmittelbar vor ihrer langwelligen Grenze.

c) Monochromatoren

α) Prismengeräte. Das theoretische Auflösungsvermögen der Prismengeräte ist durch Basislänge und Dispersion des Materials eindeutig festgelegt: $R_0 = b \cdot dn/d\lambda$*. Diese Beziehung gibt also an, auf welchem Wege allein eine Verbesserung des Auflösungsvermögens erzielt werden kann. Der weiteren Vergrößerung der Prismen stehen sowohl mechanische Schwierigkeiten bei der Verarbeitung sowie der mit der Größe stark wachsende Preis im Wege. Hinzu kommt die mit zunehmender Prismengröße schlechter werdende Abbildungsqualität, ein Nachteil, der auch der preislich günstigeren Verwendung mehrerer kleiner Prismen im Wege steht. „Multipass"-Anordnungen nach Walsh[25] werden gelegentlich benutzt, wenn auch unter Inkaufnahme anderer Schwierigkeiten. Auf der anderen Seite ist kein neues Material bekannt geworden, das Vorteile gegenüber den bislang bekannten Alkali- und Erdalkalisalzen brächte. Im mittleren IR steht lediglich Saphir in ausreichenden Größen zur Verfügung; seine Eigenschaften sind kürzlich neu vermessen worden[16]. Diamant wird wegen seines großen Durchlässigkeitsbereichs bis ins langwellige IR als Küvetten- und Fenstermaterial benutzt[19].

β) Gittergeräte. Die natürliche Begrenzung des Auflösungsvermögens von Prismengeräten läßt viele Gerätehersteller zur spektralen Zerlegung durch Reflexionsgitter übergehen, wenn eine nennenswerte Verbesserung erzielt werden soll. Abgußverfahren zur Herstellung von Gitterkopien sowie die Vervollkommnung der Technik zur Herstellung von Gitterfurchen definierter Gestalt, mit denen man das reflektierte Licht bevorzugt in einer bestimmten Ordnung konzentrieren kann, haben die Voraussetzungen für ausreichende Lichtstärke der Gittergeräte geschaffen. Die Überlappung der Spektren durch solche höherer Ordnung niederer Wellenlänge erfordert einige Vorsichtsmaßregeln: entweder muß eine

* In Littrow-Monochromatoren ist der doppelte Betrag der Prismenbasis einzusetzen.

Vorzerlegung oder eine spektrale Filterung vorgenommen werden. Beide Wege werden beschritten. Die Vorzerlegung durch Prismen-Monochromatoren wird gelegentlich als vollwertige Doppel-Monochromatoranordnung ausgeführt[10], die gleichzeitig eine starke Verbesserung der Streulichteigenschaften liefert. Eine interessante Lösung ist in einer Austauscheinheit zu einem bekannten handelsüblichen Gerät gefunden worden*, bei der in einer NaCl-Littrow-Anordnung der Littrow-Spiegel geteilt ist und im langwelligen Teil des Arbeitsbereichs in üblicher Weise, im kurzwelligen als Reflexionsgitter benutzt wird.

γ) Spektralfilter. Die Entwicklung der Aufdampftechnik hat zu brauchbaren Interferenzfiltern geführt, deren Durchlaßgebiet in weiten Grenzen wählbar ist; Kombinationen von $\lambda/2$- und $\lambda/4$-Schichten von NaCl und Te weisen z. B. eine Halbwertsbreite von etwa 5% der Wellenlänge maximaler Durchlässigkeit auf[12]. Als Kantenfilter werden vornehmlich Halbmetall-Schichten (Si, Ge, Te, InAs, InSb) auf einem durchlässigen Träger benutzt, die eine geeignete kurzwellige Durchlässigkeitsgrenze haben und aus diesem Grunde die Eliminierung höherer Ordnungen in Gittermonochromatoren erlauben[4]. Sie ergänzen die bislang bekannten F-Zentren-Filter[5]. Im langwelligen IR werden neben Durchlässigkeitsfiltern (Polyäthylen) vornehmlich Reststrahlenfilter, wie sie seit langem bekannt sind, benutzt[8].

d) Verstärker usw.

Im elektronischen Teil der IR-Instrumente springt die zunehmende Verwendung von Servoeinheiten, größtenteils in Form normierter Baugruppen, ins Auge. Die Steuerung von Vorschubgeschwindigkeiten, Spaltprogrammen sowie die Transformierung von Abszissen- und Ordinatenachsen in andere Koordinatensysteme (Wellenzahl, Extinktion) wird in großem Umfange über nicht lineare Funktionspotentiometer als Geber und entsprechende Servogruppen als Nachlaufeinheiten vorgenommen[26]. Die automatische Vorschubdämpfung ist heute als Standardausführung in den meisten Geräten verwirklicht. Sie erlaubt die Registrierung eines Spektrums in der optimalen Zeit, wobei die Momentangeschwindigkeit von der Extinktionsänderung oder von der Geschwindigkeit der Abgleichblendenverstellung gesteuert wird. Gelegentlich wird auch die Meßgeschwindigkeit von der spektralen Spaltbreite beeinflußt und in der Weise gesteuert, daß in den einzelnen Spektralgebieten die jeweilige spektrale Spaltbreite in gleichen Zeiten durchlaufen wird.

Die Dehnung der Ordinaten um das 5—20fache erlaubt im Zusammenhang mit der Erhöhung der Reproduzierbarkeit die vernünftige Darstellung von extrem kleinen und extrem großen Durchlässigkeitswerten und erübrigt die mehrfache Schichtdickenänderung zur Gesamtdarstellung

* Austauscheinheit, Mod. 221, Perkin-Elmer Corp.

eines Spektrums. Als interessante Neuerung ist die automatische Verstärkungsregelung zu nennen, die einen alten prinzipiellen Mangel der Kompensationsinstrumente beseitigt*. Üblicherweise wird in allen Nullinstrumenten bei der Messung der Durchlässigkeit der Vergleichsstrahl entsprechend geschwächt, damit wird aber gleichzeitig die Signalamplitude am Empfänger reduziert, ein besonders bei hohen Extinktionen unerwünschter Effekt. Durch eine mit der Stellung der Abgleichblende gekuppelte Regelung des elektrischen Verstärkungsfaktors (1- bis 40fach) kann nun die Gesamtempfindlichkeit der Apparatur etwa auf gleichem Niveau gehalten werden. Auch für den Fall atmosphärischer oder Lösungsmittel-Absorption sorgt die automatische Verstärkungsregelung für eine gleichbleibende Empfindlichkeit und ermöglicht damit Messungen auch in Gebieten stärkerer Lösungsmittelbanden, z. B. bei der Ausführung von Kompensationsmessungen und zwar ohne Veränderung der spektralen Spaltbreite.

2. Langwelliges IR

Die Lücke zwischen dem Höchstfrequenzgebiet der Elektrotechnik und der optischen langwelligen IR-Spektroskopie schließt sich mehr und mehr. Neuerdings sind zahlreiche Untersuchungen bekannt geworden, die über das Gebiet der Prismenspektroskopie hinausgreifend den Bereich der Rotations- und Gitterschwingungen im langwelligen IR erschlossen haben[23]. Heute steht bereits ein kommerzielles Gerät zur Verfügung, dessen langwellige Grenze unterhalb 40 cm^{-1} liegt.

Als kontinuierliche Lichtquelle wird hier vornehmlich der Globarstift benutzt, für dessen spektrale Emissionsverteilung ($\lambda \cdot T \gg 1$) näherungsweise $\mathfrak{B}_\lambda = C \cdot \frac{T}{\lambda^4}$ eingesetzt werden kann[17]. Aus Gl. (3) folgt für den Strahlungsfluß im Spektrometer, daß dieser etwa konstant gehalten werden kann, wenn mit gleichen spektralen Spaltbreiten — in Wellenzahleinheiten gemessen — gearbeitet wird.

$$(\Delta\lambda)^2 \cdot \mathfrak{B}_\lambda = C \cdot T \left(\frac{\Delta\lambda}{\lambda^2}\right)^2 = C \cdot T \cdot (\Delta 1/\lambda)^2. \qquad (4)$$

Dies läßt sich aber nur durch große geometrische Spaltbreiten im langwelligen Teil des Spektrums erreichen. Damit ist eine erhebliche Intensitätssteigerung des dem Nutzlicht überlagerten kurzwelligen Streulichts verbunden, und die Kunst des Experimentators hat sich vornehmlich an der Eliminierung des Fremdlichtes zu erweisen. Neben Durchlässigkeitsfiltern (Polyäthylen, 0,5 mm) werden längst bekannte Techniken der älteren IR-Spektroskopie benutzt: Modulation des Meßlichts mit Unterbrecherscheiben, die den kurzwelligen Teil des Falschlichtes nicht

* Mod. 221, Perkin-Elmer Corp.

unterbrochen (NaCl-, KBr-, CsBr-Scheiben); Reststrahlenfilter, die ein selektives Reflexionsvermögen ($> 90\%$) im nutzbaren Spektralgebiet besitzen. (LiF: 400 cm^{-1}, NaCl: 200 cm^{-1}, KBr: 120 cm^{-1}, CsBr: 75 cm^{-1}) Zur spektralen Zerlegung werden durchweg Plangitter mit relativ großen Gitterkonstanten benutzt (8–30 Striche/mm). Der in Oktaven gemessen große Spektralbereich macht eine Unterteilung des Gebietes und die Benutzung mehrerer untereinander austauschbarer Gitter verschiedener Teilung notwendig. Als Empfänger findet man vornehmlich Golay-Detektoren, gelegentlich werden wegen der starken atmosphärischen Absorption (H_2O-Rotationsspektrum) Vakuuminstrumente benutzt.

Zahlreiche Untersuchungen aus dem langwelligen IR liegen bis heute bereits vor. Sie haben jedoch vorerst noch keine nennenswerte analytische Bedeutung erlangt.

3. IR-Interferenz-Spektroskopie

Die Kopplung der Reproduzierbarkeit und aller aus ihr abzuleitenden Eigenschaften mit der Lichtstärke des Spektrometers und die dazu inverse Abhängigkeit des effektiven Auflösungsvermögens von der Spaltbreite erfordern bei Gitter- und Prismenspektrometern dauernd einen Kompromiß in den Arbeitsbedingungen zwischen Auflösungsvermögen, Reproduzierbarkeit und Meßzeit. In diesem Zusammenhang ist nun die jüngste Entwicklung der Interferenz-Spektroskopie von Interesse, die ihr mehr akademisches Anwendungsgebiet zu verlassen beginnt. Wenn auch bislang kommerzielle Geräte nicht verfügbar sind, so nimmt doch die Zahl der Anwendungen labormäßiger Geräte stark zu. Zwei Dinge sind für die Interferenz-Spektroskopie charakteristisch:

1. Es wird mit sehr hohen Interferenzordnungen (N) gearbeitet, so daß das Auflösungsvermögen, das der Ordnungszahl proportional ist: $R_0 = K \cdot N$ (K = Gütekonstante, 20 .... 50) sehr hohe Werte erreicht und bis in die Größenordnung von 10^5 und darüber gehen kann.

2. An Stelle der engen Spektrometerspalte werden kreisförmige Blenden mit relativ großen Öffnungen verwendet. Sie verbessern den Lichtleitwert gegenüber Monochromatoren unter Umständen um mehrere Größenordnungen.

Diese Vorzüge werden jedoch mit der Forderung nach sehr sorgfältiger Vorzerlegung erkauft, wenn die Überlappung der verschiedenen Ordnungen überschaubar bleiben soll. Ein Interferenz-Spektrometer vom Fabry-Perot-Typ erfordert unter Umständen eine mehrstufige Vorzerlegung, wobei die letzte Stufe wegen des erforderlichen hohen Lichtleitwertes aus einem zweiten Fabry-Perot-Instrument mittleren Auflösungsvermögen bestehen muß.

Die Variation der Durchlaßwellenlänge erfolgt bei Fabry-Perot-Instrumenten entweder durch kontinuierliche Änderung des Plattenabstandes oder durch Änderung des Brechungsindexes der zwischen den Platten befindlichen Luft vermittels Druckvariation[14]. Beide Methoden sind nicht sehr bequem und stellen hohe Anforderungen an die Qualität der mechanischen Ausführung.

In jüngster Zeit sind nun zwei Spektrometer beschrieben worden, die nach einem anderen Prinzip aufgebaut sind. In ihnen wird die Michelson- Anordnung benutzt und die darin fehlende spektrale Zerlegung entweder durch Amplituden- oder Frequenzmodulation vorgenommen[13].

Das Prinzip der Michelson-Anordnung: Strahlteilung und Wiedervereinigung zweier Bündel an einem halbdurchlässigen Spiegel kann hier als bekannt vorausgesetzt werden.

a) Amplituden-Modulation[7]

Die beiden Planspiegel, die die beiden getrennten Bündel des Michelson-Interferometers begrenzen, werden durch eine dispergierende Anordnung ersetzt, z.B. durch ein Reflexionsgitter, die das auffallende Licht unter einem von der Wellenlänge abhängigen Winkel in das Interferometer zurückfallen läßt. Nur Licht einer bestimmten Wellenlänge λ_i kann also parallel zum einfallenden Bündel zurückfallen. Variiert man nun — z.B. durch Drehen einer Planparallelplatte in einem der Bündel die optische Weglängendifferenz Δs beider Interferometerabschnitte mit der Zeit t, z.B. nach der Funktion $\Delta s = v \cdot t$ (v = Lineargeschwindigkeit) — so wird das interferierende Licht mit einer Frequenz ν moduliert. Immer dann, wenn die Wegdifferenz wieder ein Vielfaches der Wellenlänge beträgt, entsteht ein Intensitätsmaximum. Nun wird jedoch lediglich das in sich selbst zurückfallende Bündel, dessen Ablenkungswinkel am Gitter 180° beträgt, voll moduliert. Für Licht benachbarter Wellenlängen nimmt der Modulationsgrad mit zunehmendem Abstand von λ_i schnell ab. Der zeitliche Verlauf des Strahlungsflusses für λ_i läßt sich darstellen durch

$$\frac{I}{I_0} = \frac{1}{2}\left(1 + \cos 2\pi \cdot \frac{\Delta s}{\lambda_i}\right) \tag{5}$$

Wenn Δs ein ganzzahliges Vielfaches von λ_i ist, durchläuft I/I_0 ein Maximum. Da nun am Reflexionsgitter das Spektrum 1. Ordnung von denen höherer Ordnung mit den Wellenlängen $2\lambda_i$; $3\lambda_i$ .... überlagert ist, treten neben der Grundfrequenz die ganzzahligen Vielfachen als Modulationsfrequenzen auf. Sie können wegen ihres großen gegenseitigen Frequenzabstandes jedoch leicht durch elektrische Filterung von der Grundfrequenz abgetrennt werden. Die Modulationsfrequenz ist nach

diesem Verfahren der Frequenz ν_i des beobachteten Lichtes unmittelbar proportional:

$$\nu = \frac{\Delta s}{\lambda_i t} = \frac{v}{\lambda_i} = \frac{v}{c} \cdot \nu_i \qquad (6)$$

(c = Lichtgeschwindigkeit)

b) Frequenz-Modulation

Während das beschriebene Verfahren der Amplituden-Modulation eine gleichzeitige „konventionelle" Zerlegung des untersuchten Lichtes erfordert, verzichtet eine andere Anordnung[9] auf die dispergierenden Elemente und begnügt sich an ihrer Stelle mit ebenen Spiegeln. Das am Empfänger beobachtete Signal setzt sich daher aus den voll modulierten Signalen aller im Spektrum vorhandenen Frequenzen zusammen. Es kann nach den Methoden der Fourier-Analyse auf die vorhandenen Frequenzen und die zugehörigen Intensitäten untersucht werden, zweckmäßigerweise unter Verwendung moderner Rechengeräte, die gegebenenfalls unmittelbar mit dem Meßsignal „gefüttert" werden. Nach Ablauf der Rechenarbeit fällt als Ergebnis das Intensitätsspektrum der untersuchten Lichtquelle an (z. B. 100 Punkte in 100 sec oder — wie eine neue Planung vorsieht — 50000 Punkte/Std).

Beide Verfahren nehmen also keine eigentliche spektrale Zerlegung im herkömmlichen Sinne vor, sondern transformieren lediglich die hohe Frequenz der elektromagnetischen Strahlung des optischen Bereichs nach einem Schwebungsverfahren in ein bequem meßbares Gebiet. Es wird also die Periodizität des Lichtes unmittelbar gemessen, eine Methode, die in Zukunft noch interessante Ergebnisse liefern und zweifellos ein weites Anwendungsgebiet finden wird.

III. Technik der Auswertung

Zur Auswertung von IR-Messungen sind in den letzten Jahren einige Analogrechenverfahren eingesetzt worden, die die einem Spektrogramm zu entnehmende Information in mancher Richtung erweitert haben.

1. Integrale Absorption

Die Abhängigkeit der Maximalintensität vom Verhältnis der spektralen Spaltbreite zur Bandenbreite läßt die Bestimmung der integralen Extinktion auch für analytische Zwecke vernünftig erscheinen. Hierzu stehen verschiedene Möglichkeiten zur Verfügung:

a) Planimetrierung der Bandenflächen

Diese erfolgt nach vorheriger Umzeichnung in den Extinktionsmaßstab, sofern die Apparatur nicht unmittelbar die Extinktion zu registrieren gestattet.

b) Integration der Extinktionsfläche nach einem Analog-Rechenverfahren

Hierzu werden entweder mechanische Integratoren[27] (Kugel/Tisch-Integratoren) oder in neuerer Zeit vornehmlich elektrische RC-Integratoren[1] und andere Summiermeßanordnungen in Servoanordnung[24] benutzt, bei denen die Extinktion über die Zeit integriert wird.

Das Ergebnis ist der integralen Absorption dann unmittelbar proportional, wenn der Wellenlängen- oder Wellenzahlvorschub proportional der Zeit erfolgt. Ist dies nicht der Fall, so kann z.B. mit Hilfe nichtlinearer Potentiometer die den zeitlichen Verlauf des Abszissenmaßstabes berücksichtigen, doch unmittelbar die integrale Extinktion gemessen werden[2]. Auch die Transformation vom λ-Maßstab ins $1/\lambda$-System kann in dieser Weise erfolgen.

2. Differentiation

Zur Untersuchung von Änderungen der Flankensteilheit bei der Überlagerung von Absorptionsbanden, insbesondere auch bei Spurenuntersuchungen, eignet sich die Bestimmung der ersten oder einer höheren Ableitung der Extinktion nach der Wellenlänge oder der Zeit; hierzu sind Meßanordnungen gebaut worden — meist nach dem CR-Differenzierverfahren in Analogrechenanordnungen[18] und die Gestalt „synthetischer Spektren" in Abhängigkeit von Bandenbreite und -abstand berechnet worden[11]. Bei IR-Instrumenten nach dem Halford-Savitzky-Prinzip läßt sich der erste Differentialquotient der Extinktion nach der Wellenlänge auch in der Weise unmittelbar messen, daß man die Schwerpunktswellenlänge beider Bündel leicht gegeneinander verschiebt und die Differenz der Signale registriert[21].

3. Mehrkomponentenanalyse

Die Kombination eines Spektralphotometers mit einem Rechengerät ist früher bereits für die Vielkomponentenanalyse beschrieben worden. Neuerdings ist ein Instrument bekannt geworden, bei dem ein elektronischer Rechenautomat mit hoher Speicherkapazität mit einem IR-Spektrometer in der Weise gekoppelt ist, daß während der kontinuierlichen Messung des Absorptionsspektrums im mittleren IR das Rechengerät 3000 einstellbare Punkte abtastet und das Meßsignal mit bekannten Spektren aus einer Lochstreifenbibliothek vergleicht[20]. Untergrundkorrekturen und ähnliche Einflüsse werden automatisch berücksichtigt. Vielkomponentenanalysen werden vom Gerät unmittelbar ausgerechnet, bei der Analyse bislang übersehene störende Partner können in Form eines Restspektrums erhalten und danach identifiziert werden. Auch „Kompensation" des Spektrums einer unbekannten Probe gegen ein geeignet hergestelltes bzw. gegen ein nach vorangehenden Messungen variiertes „synthetisches" Vergleichsspektrums ist möglich.

Im Zuge der Automatisierung der modernen Meßtechnik wird auf diesem Gebiet in den nächsten Jahren noch ein erhebliches Vordringen der modernen kybernetischen Methoden in die analytische Auswertung von Absorptionsmessungen zu erwarten sein.

IV. Schlußbemerkungen

Auf die Entwicklungen des Meßzubehörs, das insbesondere durch den Bau von Langwegabsorptionszellen sowie Mikrozusatzeinheiten verschiedenster Anordnungen, durch Anordnungen zu Untersuchungen unter extremen Bedingungen (hohe und tiefe Temperaturen, hohe Drucke) und bei schnellen Reaktionen erweitert worden ist, kann im Rahmen dieser Abhandlung nicht näher eingegangen werden.

Wenn man nun insgesamt die Fortschritte auf dem apparativen Teilgebiet der IR-Spektroskopie betrachtet, so bleibt zu sagen, daß die IR-Methoden neben den neuen Entwicklungen der analytischen Chemie der jüngsten Zeit ihren Platz nicht nur behaupten, sondern darüberhinaus ihr Anwendungsgebiet erheblich erweitern konnten. Durch geschickte Kombination mit wirksamen physikalisch-chemischen Trennverfahren (z. B. Gaschromatographie) hat vor allem die Vielkomponentenanalyse einen beträchtlichen Auftrieb erfahren.

Die mit der zunehmenden Popularität des Verfahrens gestiegenen Anregungen und Wünsche der Gerätebenutzer, insbesondere der Analytiker, sind in weitem Umfange durch die Gerätehersteller erfüllt worden. Daß hieraus neue Wünsche und Probleme entstehen, bedarf keiner Frage. Gleichzeitig wird dies aber wieder befruchtend für die Hebung des apparativen Niveaus der instrumentellen Ausrüstung sein, eine Entwicklung, die vor allem dem analytischen Chemiker durchaus willkommen ist.

Literatur

[1] Bergmann, G.: Angew. Chem., im Druck. — [2] Bergmann, G.: Mol.-spektr. Kongreß, Freiburg 1958. — [3] Boyle, W. S., u. K. F. Rodgers, jr.: J. opt. Soc. America **49**, 66 (1959). — Bischoff, K., E. Justi, M. Kohler u. G. Lautz: Z. Naturforsch. **10a**, 401 (1955). — [4] Braithwaite, J. G. N.: J. sci. Instruments **32**, 10 (1955). — [5] Burns, W. G., u. J. Gaunt: Molecular Spectroscopy, 66, London 1955. — [6] Cloud, W. H.: J. opt. Soc. America **46**, 899 (1956). — [7] Connes, P.: Optica Acta **4**, 136 (1957). — [8] Czerny, M.: Z. Physik **16**, 321 (1923). — siehe auch Lord[23]. — [9] Fellgett, P.: J. Physique Radium **19**, 185 ff. (1958). — Jacquinot, P.: J. Physique Radium **19**, 185 ff. (1958). — [10] Ford, M. A., W. C. Price u. G. Wilkinson: J. sci. Instruments **35**, 55 (1958). — Tarbet, C. S. C., u. E. F. Daly: J. opt. Soc. America **49**, 603 (1959). — Mod. IR 7, Beckman Instr. Inc.; Bulletin 739. — [11] Giese, A. T., u. C. S. French: Appl. Spectrosc. **9**, 78 (1955). — [12] Greenler, R. G.: J. opt. Soc. America **47**, 130 (1957). — [13] Jacquinot, P.: Rev. univ. Mines, Métallurg., Trav. publ., Sci. Arts appl. ind. **9**, XV, 237 (1959). — [14] Jacquinot, P., u. R. Chabbal: J. opt. Soc. America **46**, 556 (1956). — Hirschberg, J. G., u. R. R. Kadesch: J. opt. Soc. America **48**, 177 (1958). — Jaffe, J. H., D. H. Rank u. T. A. Wiggins: J. opt. Soc. America **45**, 636 (1955). — [15] Lasser, M. E.,

P. Cholet u. E. C. Wurst, jr.: J. opt. Soc. America **48**, 468 (1958). — [16] Malitson, J. H., F. V. Murphy, jr. u. W. S. Rodney: J. opt. Soc. America **48**, 72 (1958). — [17] Marshall, H. W., u. K. Miklus: Vortrag Columbus Symposium, Ohio State Univ. USA, 1958. — [18] Martin, A. E.: Spectrochim. Acta **14**, 97 (1959). — Collier, G. L., u. A. C. M. Panting: Spectrochim. Acta **14**, 104 (1959). — [19] Mecke, R.: Privatmitteilung. — [20] Müller, R. A.: Analyt. Chemistry **30**, 5 (1958). — [21] Pemsler, J. P.: Rev. sci. Instruments **28**, 274 (1957). — [22] Platt, J. R.: J. opt. Soc. America **46**, 609 (1956). — Konosenko, J. D.: Fortschr. Physik **56**, 283 (1955). — [23] Plyler, E. K., u. L. R. Blaine: J. Res. nat. Bur. Standards **60**, 55 (1958). — Plyler, E. K., u. N. Acquista: J. Res. nat. Bur. Standards **56**, 149 (1956). — Lord, R. C., u. T. K. McCubbin: J. opt. Soc. America **47**, 689 (1957). — Yoshinaga, H., S. Fujita, S. Minami, A. Mitsuishi, R. A. Oetjen u. Y. Yamada: J. opt. Soc. America **48**, 315 (1958). — [24] Strauss, F. B.: Chem. and Ind. **1956**, 1140. — [25] Walsh, A.: Nature (London) **167**, 810 (1951). — [26] u. a. White, J. U., N. L. Alpert, A. G. DeBell u. R. M. Chapmann: J. opt. Soc. America **47**, 358 (1957). — [27] z. B. Williams, V. Z., V. J. Coates u. F. Gaarde: Analyt. Chemistry **27**, 2017 (1955); Vgl. diese Z. **153**, 116 (1956).

Dr. G. Bergmann, Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie, Dortmund-Aplerbeck, Marsbruchstraße 186

Aus dem Hauptlaboratorium der Schering A.G.
(Leitung: Professor Dr. K. Junkmann)

Über die Vorzüge und Grenzen der KBr-Präpariermethode in der IR-Spektrographie

Von
Horst Röpke und Walter Neudert

Mit 12 Textabbildungen

(Eingegangen am 6. April 1959)

A. Einleitung

Für die Auswertung und Beurteilung von IR-Spektren kann mitunter die jeweilige Präpariermethode ausschlaggebend sein, da von ihr die übermolekulare Struktur maßgebend beeinflußt wird (z. B. Assoziationen, H-Brücken, Solvatationen, Kristalleffekte usw.). Diesen Einfluß der Präpariermethode nutzt man im einzelnen häufig aus, um derartige Strukturprobleme zu studieren. Dagegen wird man bei Routinespektren naturgemäß bestrebt sein, eine möglichst allgemein anwendbare Präpariermethode zu wählen, damit ein uneingeschränkter Vergleich der Spektren untereinander ermöglicht wird. Diese Forderung ist für Gase und leichtflüchtige Flüssigkeiten einerseits (Gasküvette) sowie für hochsiedende Flüssigkeiten andererseits (Filmpräparierung) relativ leicht

erfüllbar, während die gleichartige Präparierung aller Feststoffe zum Teil erhebliche Schwierigkeiten bereitet. Hier bieten sich im wesentlichen nur vier mehr oder weniger begrenzt verwendbare Präpariermethoden an, und zwar:

1. Lösungsspektren;
2. Kristallaufschlämmungen (z. B. Nujolmethode);
3. Feste Filme
4. Alkalihalogenidpreßlinge (KBr-Methode).

Die Aufnahme von Lösungsspektren wird vielfach durch ungünstige Löslichkeitsverhältnisse erschwert oder gar unmöglich gemacht, auch — da es kein IR-inaktives Lösungsmittel gibt — können überdies nur jeweils Teilspektren aufgenommen werden, so daß diese Präpariermethode für Routinespektren praktisch ganz ausscheidet.

Die Nujolmethode wird immer da versagen, wo wesentlich weniger als 10 mg Substanz zur Verfügung stehen, die Feinzermahlung der Substanz Schwierigkeiten bereitet, die CH-Schwingungen genau studiert oder etwaige Kristalleffekte ausgeschaltet werden sollen.

Die Herstellung von brauchbaren festen Filmen gestaltet sich im allgemeinen recht schwierig, ist zeitraubend und daher für Routineuntersuchungen — (Kunststoffe ausgenommen) — nicht geeignet.

Es verbleibt also als universelle Präparierung die KBr-Methode, deren Vor- und Nachteile im folgenden näher diskutiert werden sollen.

B. Prinzipielle Vor- und Nachteile der KBr-Methode

Da die von SCHIEDT[45,46] und STIMSON[48,49] entwickelte KBr-Methode bereits allgemein in der IR-Spektrographie angewandt wird, soll hier auf eine eingehende Beschreibung verzichtet werden. Im Prinzip wird wie folgt verfahren: Die zu untersuchende Substanz wird fein zermahlen (etwa 2 μ), mit der etwa 300fachen Menge gut getrocknetem KBr vermischt und in einem Spezialpreßwerkzeug unter Vakuum mehrere Minuten lang einem Druck von 10—15 $t \cdot cm^{-2}$ ausgesetzt. Die hierbei entstehenden Preßlinge können dann in einer besonderen Haltevorrichtung direkt spektrographiert werden, wobei eine reine KBr-Tablette oder ein Drahtgitter[50] als Kompensation in den Vergleichslichtstrahl gebracht wird. Diese Präpariertechnik wurde inzwischen weiterentwickelt* und mannigfaltig variiert. Außerdem ist sie durch verschiedene apparative Einrichtungen weitgehend schematisiert und automatisiert worden**, so daß sie an Einfachheit, Sicherheit und personellem Zeitaufwand keiner anderen Präpariermethode nachsteht. Allerdings dürfte diese Tatsache nicht die einzige Ursache ihrer ungewöhnlich schnellen und weiten Verbreitung sein. Sie ist vielmehr hauptsächlich auf die Vorzüge

* 3,4,9,10,12,16,17,19,25,27,29,39,42,50.

** 1,2,8,30,34,35,45.

zurückzuführen, welche die KBr-Methode gerade für Routinespektren von Feststoffen gegenüber allen anderen Präpariertechniken besitzt, und zwar:

1. Da KBr praktisch völlig IR-inaktiv ist, entfallen alle Kompensationsschwierigkeiten, die bei Lösungs- und Nujolspektren auftreten.

2. Die KBr-Methode ist für Feststoffe und viscose Flüssigkeiten fast unbegrenzt anwendbar und bietet somit als einzige die Möglichkeit, qualitative Vergleiche unter gleichen Präparierbedingungen für alle festen Substanzen vorzunehmen.

3. Der Substanzbedarf beträgt normalerweise etwa 1 mg, kann aber durch Verwendung von Mikrowerkzeugen auf 0,2 mg (bei gleichbleibender Spektrenqualität) verringert werden[8,30,41] und ist somit um ein Vielfaches geringer als bei anderen Methoden. (Anderson u. Woodall[1] sowie Resnik u. Mitarb.[43] beschreiben ein Verfahren, das sogar nur 0,01 mg Substanz erfordert.) — Gerade dieser Vorzug der KBr-Methode ist für Forschungsaufgaben von besonderer Wichtigkeit.

4. Die KBr-Methode erlaubt die Ausführung quantitativer Bestimmungen*, deren Genauigkeit allgemein zufriedenstellend ist (Fehlergrenze etwa 1%) und speziell für kleine Substanzmengen und Konzentrationen Vorteile bietet.

5. Die Preßling-Präparierung kann weiterhin auch für spezielle Probleme von großem Wert sein, wie z. B. Untersuchung sonst nicht oder nur schlecht präparierbarer Substanzen[50], Ausschaltung von Orientierungseffekten gegenüber festen Kristallfilmen[33], Verfolgung von thermischen Zersetzungen unstabiler Substanzen[5] usw.

6. Ein neues, interessantes Anwendungsgebiet könnte sich für die KBr-Methode im sogenannten nahen IR-Bereich (0,9—3 μ) ergeben, da in diesem Gebiet infolge der notwendigen großen Schichtdicken und Konzentrationen — (die ihrerseits durch die geringen Bandenintensitäten bedingt sind) — nur CCl_4 und CS_2 als Lösungsmittel verwendet werden können. Erste orientierende Versuche sind durchaus ermutigend verlaufen (Abb. 1), so daß man wahrscheinlich durch eine systematische Variation der bisher gebräuchlichen KBr-Methode — (u. U. höherer Preßdruck) — einen Weg findet, durch den die Präparierschwierigkeiten im nahen IR behoben werden können.

Allerdings fehlt es auch nicht an kritischen Stimmen[15,21,40] zur KBr-Methode. Als Haupteinwand wird vor allem immer wieder darauf hingewiesen, daß sich die letzten Spuren Feuchtigkeit nur sehr schwer aus dem KBr entfernen lassen (OH-Bande!). Obwohl H. v. Dietrich[12] ein Verfahren zur restlosen KBr-Entwässerung beschrieben hat, bleibt die OH-Bande im KBr bei Routinespektren nach wie vor das größte Problem. Da außerdem OH-Verbindungen zum Teil an KBr adsorbiert

* 7,13,20,24,28,29,31,50,51

werden[17] und auch H-Brücken bilden können[3,36], dürfte die Anwendung der KBr-Methode beim speziellen Studium von OH-Banden denkbar ungeeignet sein. Eine weitere Gefahr der Fehlbeurteilung von KBr-Spektren ist durch spektrale Unterschiede gegeben, die durch Veränderungen der Preß- oder Präparierbedingungen entstehen können, wie von ROBERTS[44] aufgezeigt wurde, obwohl diese Schwierigkeiten ohne weiteres durch Konstanthaltung aller Präparierbedingungen beseitigt werden können. Nicht zuletzt sei noch auf die unterschiedlichen IR-Spektren hingewiesen, die infolge von Polymorphieerscheinungen auftreten können[4,38,47], worauf später näher eingegangen werden soll.

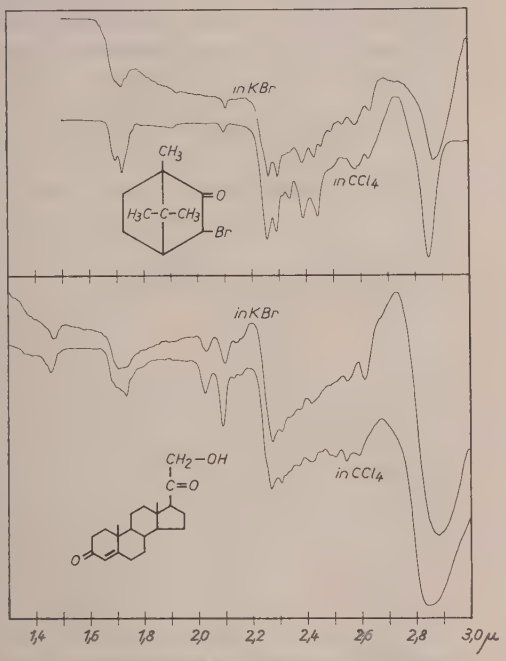


Abb. 1. Gegenüberstellung der Lösungs- und KBr-Spektren im nahen IR-Bereich von Bromkampfer und Δ_4-Pregnen-21-ol-3,20-dion. Bedingungen: 30 mg Substanz/ml CCl_4 bei 1 cm Schichtdicke bzw. 55 mg Substanz/600 mg KBr. Preßdruck ~ 10 t cm^{-2}; Preßlingsdurchmesser 1,25 cm, -dicke ~ 2mm; Beckman-Spektrophotometer DK1

Es sind bereits zahlreiche Versuche unternommen worden, das KBr durch andere Alkalihalogenide (KJ, KCl, NaCl) zu ersetzen*, was jedoch nicht zur Beseitigung der geschilderten Nachteile geführt hat. Damit bleibt also die KBr-Methode trotz mancher Mängel und Einschränkungen vorerst die am besten geeignete Methode bei der routinemäßigen Aufnahme von IR-Spektren.

C. Substanzveränderungen bei der KBr-Präparierung

Im allgemeinen sind die IR-Spektren von KBr-Preßlingen mit denen von Nujolaufschlämmungen identisch. Geringe Unterschiede zwischen ihnen — oder gegenüber Lösungsspektren — treten mitunter etwa in den Ausmaßen auf, wie sie auch beim Lösungsmittelwechsel durchaus vorkommen. Bei der Untersuchung von etwa 15000 IR-Spektren (hauptsächlich in KBr) aus fast allen Gebieten der organischen Chemie konnten

* 4,11,17,18,20,23,25,39.

wir jedoch mehrere Erscheinungen beobachten, die klar die Grenzen der KBr-Methode aufzeigen. Sie sind insofern bedeutungsvoll, als ihre Ursachen in Substanzveränderungen beim Preßvorgang liegen, welche infolgedessen leicht zu Irrtümern bei der Interpretation solcher Spektren führen können. An Hand einiger typischer Beispiele sollen im folgenden derartige Fälle besprochen werden.

*1. Polymorphieerscheinungen**

Ebert[14] zeigte, daß sich IR-Spektren (Nujolmethode) für die Untersuchung von Polymorphieerscheinungen besonders gut eignen, da die einzelnen Kristallmodifikationen charakteristische Unterschiede aufweisen. Allerdings wird sich dieser Vorzug jeweils dort ins Gegenteil verkehren, wo man lediglich spektrale Substituenteneinflüsse zum Zwecke der Konstitutionsaufklärung studieren will, was wohl in der Regel der Fall ist. Von verschiedenen Seiten wurde darauf hingewiesen[4,47], daß sich unterschiedliche Kristallmodifikationen auch bei der Preßlingpräparierung im IR-Spektrum zeigen, womit also in diesem Punkte die KBr-Präparierung die gleichen Vor- und Nachteile wie die Nujolaufschlämmungen hätte. Leider ist das aber nicht immer so eindeutig und muß daher erst von Fall zu Fall untersucht werden. So zeigen z.B. die KBr-Spektren der β- und γ-Modifikationen vom Diglykolsäure-bis-(2,4,6-trijod-3-carboxyanilid)-dihydrat[38] die gleichen charakteristischen Unterschiede wie die entsprechenden Nujolaufschlämmungen (Abb. 2), während andererseits die beiden Modifikationen des 17α-Äthinyl-

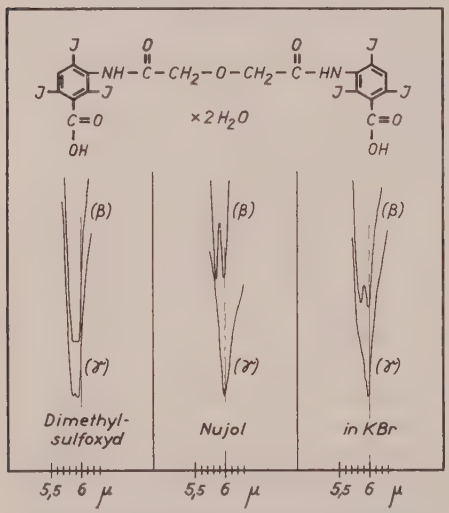


Abb. 2. Lösungs-, Nujol- u. KBr-Spektren von den β- u. γ-Modifikationen des Diglykolsäure-bis-(2,4,6-trijod-3-carboxyanilid)-dihydrates. Die KBr-Spektren zeigen die gleichen charakteristischen Unterschiede wie die Nujolspektren, während sie in Lösung fehlen**

* Siehe auch die Arbeit Nonnenmacher u. Mecke: diese Z. **170**, 127 (1959).

** Präparierbedingungen für die Abb. 2—12: *a) KBr-Methode:* 1 mg Substanz/300 mg KBr; Preßdruck $\sim$ 10 t cm^{-2}, -dauer $\sim$ 1 min bei 2 Torr nach vorheriger Vibration ($\sim$ 5 min); *b) Nujol-Methode:* $\sim$ 25 mg Substanz/0,1 ml Nujol; nach Vibration ($\sim$ 5 min) in NaCl-Küvetten, Schichtdicke 0,02 mm; *c) Lösungsspektren:* 2—4%ige Lösungen in NaCl-Küvetten (Schichtdicke 0,2 mm); *Apparat:* Perkin-Elmer Infrarot-Spektrophotometer Modell 21.

oestradiols, die in Nujol ebenfalls einen verschiedenen Habitus zeigen, in KBr völlig identisch sind, d. h. also hier quasi einem Lösungsspektrum entsprechen (Abb. 3). In der Regel liegen die KBr-Spektren jedoch zwischen diesen zwei möglichen Extremen (Abb. 4); es dürfte nur in den seltensten Fällen gelingen, die etwaigen kristallographischen Veränderungen richtig vorauszusagen. Offenbar hängt dies von der Kristallgitterenergie ab und auch davon, ob eine Modifikationsumwandlung

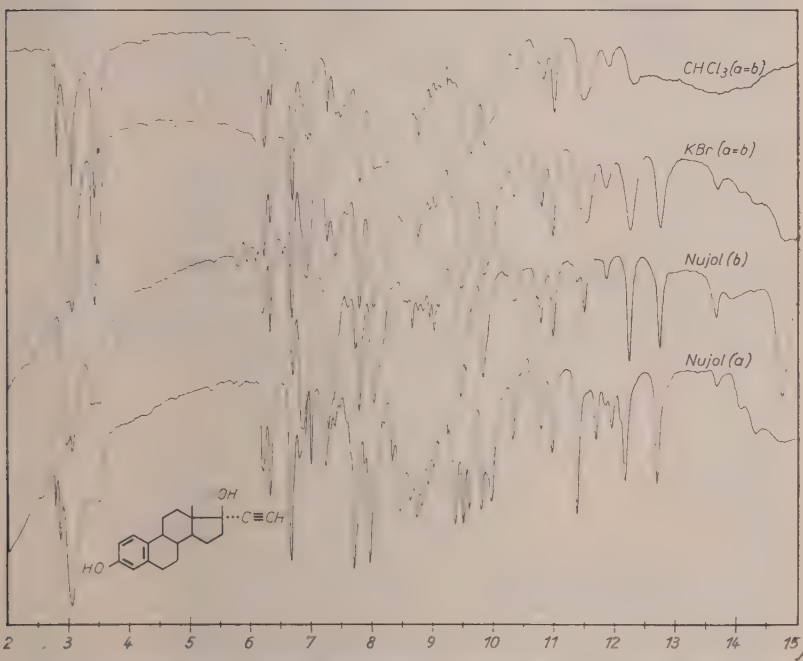


Abb. 3. 17α-Äthinyloestradiol; Form *a* (Polyedrische Kristalle mit FP = 143° C) und Form *b* (Nadeln mit FP = 178° C) weisen im Nujol markante Unterschiede auf, während sowohl in $CHCl_3$ als auch in KBr beide Formen obige Spektren zeigen

beim Preßvorgang eintreten kann[22]. Bei all den Substanzen, wo bereits der Preßdruck zur vollständigen Zerstörung des Kristallgitters ausreicht, wird man naturgemäß auch in KBr ein echtes Lösungsspektrum erwarten müssen (Abb. 3). Die durch Polymorphieerscheinungen hervorgerufenen Spektrenanomalien sind vielfach über den ganzen IR-Bereich verteilt, treten aber sehr häufig im CO-Gebiet auf, wo sie wegen der möglichen Fehldeutungen sehr unangenehm werden können. Die Polymorphieerscheinungen wirken sich oft in einer mehr oder weniger starken Aufspaltung der CO-Bande aus, die im KBr-Preßling im gleichen Maße (Abb. 5) oder schwächer als im Nujolspektrum ausgeprägt ist (Abb. 4),

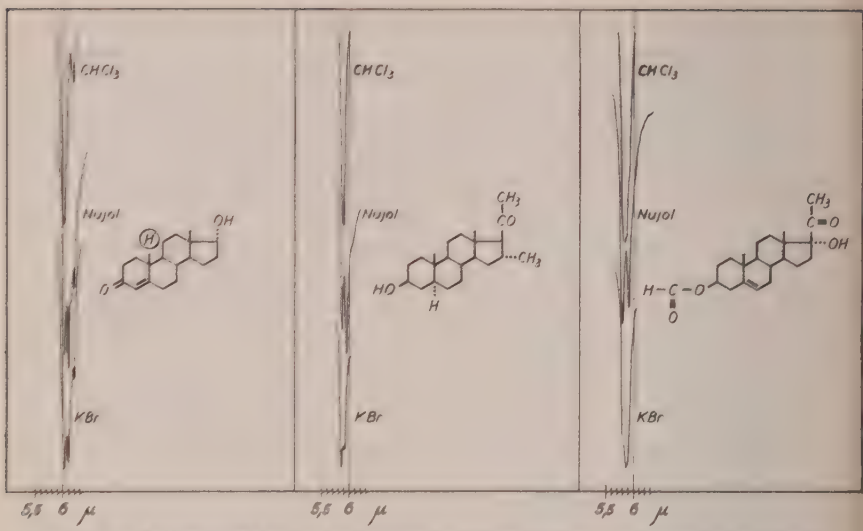


Abb. 1. Die Nujolspektren von 19-Nor-4-pregnen-17α-ol-3-on, 16α-Methyl-allopregnan-3β-ol-20-on und 4-Pregnen-3,8, 17α-diol 20-on 3-formiat zeigen jeweils eine klare Aufspaltung der CO-Bande, während diese Aufspaltung im KBr nur mehr oder weniger stark angedeutet ist und in Lösung ($CHCl_3$) jeweils nur eine CO-Bande erscheint

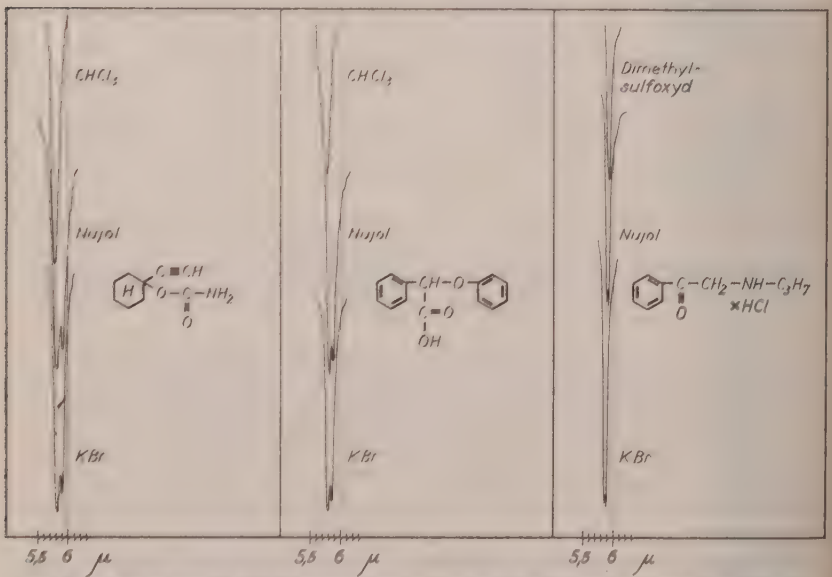


Abb. 2. Die KBr-Spektren von 1-Äthinylcyclohexylcarbaminat (Valamin), Mandelsäurephenyläther und Propylamino-acetophenonhydrochlorid zeigen die gleiche CO-Bandenaufspaltung wie die Nujolspektren, während in Lösung nur jeweils eine CO-Bande auftritt

während in Lösung naturgemäß nur jeweils eine Bande auftritt. Jedoch kann es auch umgekehrt sein, wie es Abb. 6 zeigt, bei der in Nujol wie in Lösung nur eine CO-Bande existiert, während in KBr eine leichte Aufspaltung dieser Bande zu erkennen ist. — Zusammenfassend muß also festgestellt werden, daß die durch verschiedene Kristallstrukturen hervorgerufenen Spektrenunterschiede auch bei der KBr-Präparierung die

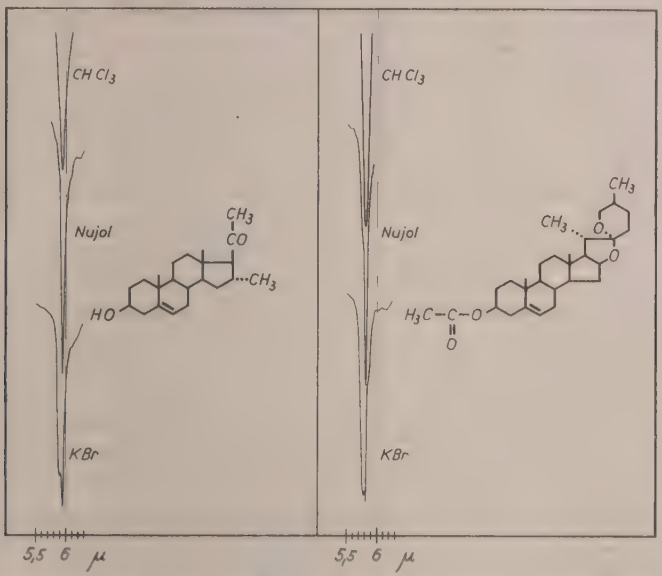


Abb. 6. Die Lösungs- und Nujolspektren von 16α-Methyl-Δ⁵-pregnen-3-ol-20-on und Diosgeninacetat zeigen nur eine CO-Bande, während im KBr eine Bandenaufspaltung erfolgt

Ausdeutung der IR-Spektren erschweren können. Zu einer befriedigenden Klärung dieser Schwierigkeiten, mit denen man bei KBr-Preßlingen immer rechnen muß, kann man nur durch die Aufnahme von Lösungsspektren gelangen.

2. Reaktionen mit Wasser
(Hydratationen und Verseifung von Säurechloriden)

Mit Hilfe der IR-Spektrographie lassen sich Solvat- und Hydratstrukturen von chemischen Verbindungen gut charakterisieren[36–38], da das freie Wasser vom gebundenen im Spektrum gut differenzierbar ist und die Hydratation außerdem meist eine Änderung der Kristallstruktur bedingt. Da für derartige Untersuchungen Lösungsspektren naturgemäß ausscheiden und sich Nujol wegen seiner Eigenabsorption im fraglichen IR-Bereich nicht gut eignet, bietet sich die KBr-Präparierung hierfür geradezu an, zumal sich hierbei die mehr oder minder starke Neigung der

Substanzen zur H-Brückenbindung im KBr kaum störend auswirkt, weil ja bei echten Hydraten ohnehin eine extrem starke H-Brückenbindung vorliegt. Musso[36] empfiehlt jedoch, die KBr-Preßlinge von Hydraten ohne Vakuum herzustellen, da sonst eine mehr oder minder starke Dehydratisierung eintreten könne. Wir haben diese Erscheinungen bei den von uns untersuchten stabilen Hydraten zwar nicht beobachtet, wohl aber mehrere umgekehrte Fälle, bei denen Hydratationen von H_2O-freien Verbindungen während des Preßvorganges eingetreten sind (Abb. 7). Zur Hydratbildung H_2O-freier Verbindungen genügt bereits der kaum vermeidbare Feuchtigkeitsgehalt des KBr von 10^{-2} %, um eine Hydratbildung bei leicht hydratisierbaren, wasserfreien Verbindungen — hauptsächlich organischen Säuren und Salzen - zu erreichen. Sie ist sehr leicht an der Identität der KBr- und Nujolspektren der echten Hydratverbindung mit dem KBr-Spektrum der „wasserfreien" erkenntlich, während das Nujolspektrum der H_2O-freien Verbindung zu diesen drei Spektren die charakteristischen Unterschiede aufweist. Es sei aber hervorgehoben, daß keineswegs alle hydratisierbaren Verbindungen bei der KBr-Präparierung Hydrate bilden. Da die Möglichkeit prinzipiell aber besteht, ist bei der Untersuchung von Hydratstrukturen im KBr stets Vorsicht geboten.

Es ist naheliegend, daß sich auch andere mit Wasser leicht reagierende Stoffe, wie z. B. Säurechloride, mit dieser Restfeuchtigkeit des KBr umsetzen und somit die entsprechenden Verunreinigungen vortäuschen können. So zeigt z. B. m-Nitrobenzoylchlorid im KBr bereits eine schwache COOH-Bande bei 5,9 μ, die im Nujolspektrum naturgemäß fehlt. Deshalb empfiehlt es sich auch bei derartigen Untersuchungen, im Zweifelsfalle die Nujolspektren zusätzlich aufzunehmen.

3. Esterverseifung und Verdampfung des Solvat-Lösungsmittels

Eine Verseifung während der KBr-Präparierung konnte bei reinen, selbst leicht verseifbaren Carbonsäureestern bisher zwar noch nicht beobachtet werden, wohl aber gibt es verschiedene Fälle, wo beim Vergleich des Nujol- mit dem KBr-Spektrum zunächst eine Esterverseifung im KBr vorgetäuscht werden kann. So zeigt z. B. das KBr-Spektrum des relativ leicht verseifbaren Androsteronsulfat-Natriums neben verschiedenen geringen spektralen Unterschieden eine intensive OH-Bande, welche im Nujolspektrum naturgemäß fehlt. Nähere Untersuchungen zeigten jedoch, daß es sich nicht um eine Verseifung, sondern um eine Hydratation handelt (Abb. 7).

In anderen Fällen treten im Lösungs- und Nujolspektrum gegenüber dem KBr-Spektrum zusätzliche intensive Esterbanden auf. Die Ursache ist in den meisten Fällen eine schwer entfernbare Essigesterverunreinigung, welche im Vakuum bei der KBr-Präparierung verdampft. Diesen

Beispielen begegnet man vornehmlich bei erstmalig isolierten oder synthetisierten Stoffen, die aus Essigester umkristallisiert worden sind,

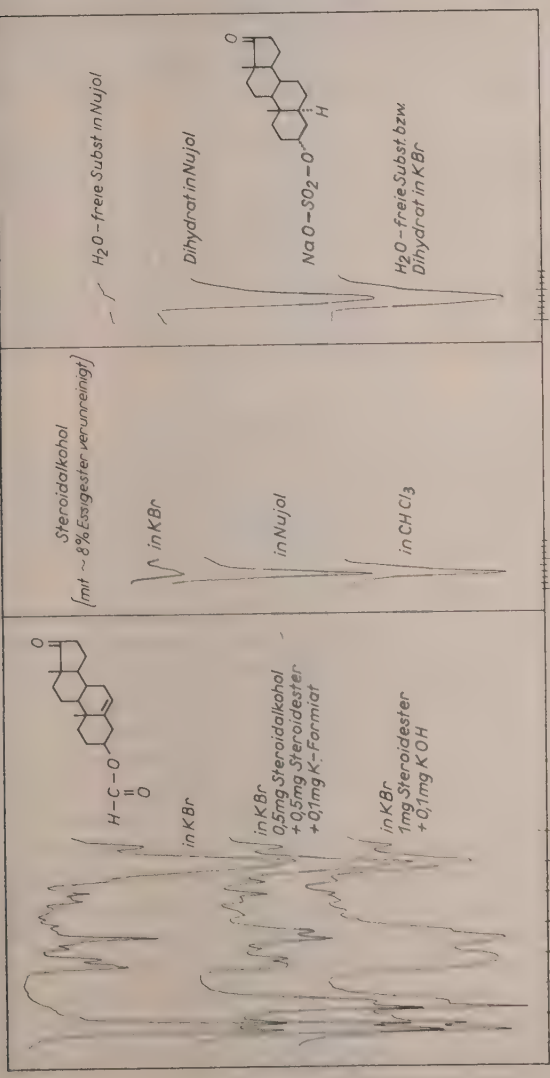


Abb. 7. a KBr-Spektren von 1⁴-Androsten-3β-ol-17-on-3-formiat allein und im Gemisch mit dem freien Alkohol und K-Formiat sowie unter Zusatz von KOH. Die letzten beiden Spektren sind identisch und zeigen, daß der Steroidester bei KOH-Zusatz im KBr zum Teil verseift wird (ersichtlich an der scharfen K-Formiatbande bei 6,1 μ). b Steroidalkohol, der 8% Essigester im Kristallgefüge eingeschlossen hat. Nujol- und Chloroformspektren geben eine intensive Esterbande, während sie im KBr-Spektrum nur noch schwach angedeutet ist. c Androsteronsulfat-Na (wasserfrei und als Dihydrat), die in Nujol durch die OH-Bande klar unterschieden werden können, während im KBr beide Formen identisch sind und eine gleichstarke OH-Bande zeigen (Hydratation im KBr)

welcher seinerseits selbst beim tagelangen Trocknen im Vakuum bei 70° C nicht entfernt werden kann. Natürlich ist die beschriebene Beobachtung nicht nur auf Essigester beschränkt, sondern kann auch ebenso

gut bei anderen im festen Kristall eingeschlossenen Lösungsmitteln auftreten. Parallele Aufnahmen von KBr- und Nujolspektren wirken sich also auch bei derartigen Substanzen vorteilhaft aus, da einerseits die Beschränkung auf das KBr-Spektrum einen höheren Reinheitsgrad der betreffenden Substanzen vortäuschen und andererseits die alleinige Auswertung des Nujol- oder Lösungsspektrums zu Fehldeutungen Anlaß geben kann.

Bei Anwesenheit von festem, getrocknetem Alkali erfolgt jedoch während der KBr-Präparierung eine teilweise Verseifung kristalliner Ester (Abb. 7), so daß eine erwiesene Esterverseifung im KBr zunächst als Kriterium für die Verunreinigung mit Alkali dienen kann. Unbeabsichtigte Anwesenheit von Alkali kann dann vorliegen, wenn z. B. bei der Herstellung eines Salzes vom Monoester einer zweibasischen Säure Alkali im Überschuß zugegeben worden ist, oder wenn man KBr verwendet, welches Spuren Verunreinigungen (10^{-3}—10^{-2} %) von KOH enthält.

4. Verschiebung des chemischen Gleichgewichtes

Als weitere Folge der KBr-Präparierung kann man bei verschiedenen Konstitutionstypen eine Veränderung des vorliegenden chemischen Gleichgewichtszustandes beobachten. Als Beispiel sei Chloralhydrat angeführt, dessen Nujolspektrum noch eine mittelstarke CO-Bande erkennen läßt, während im KBr die Diolform fast quantitativ vorliegt (Abb. 8). β-Ketocarbonsäureester (wie z. B. 3,5-Dinitrobenzoylessigsäureäthylester) liegen bereits im festen Kristall völlig enolisiert vor (Nujolspektrum), während im KBr eine teilweise Rückbildung der Ketoform erfolgt, was die zusätzlichen schwachen Banden bei 5,75 μ (Ester) und 5,85 μ (Keton) beweisen. Die Verschiebung des Keto-Enolgleichgewichtes kann man weiterhin bei den verschiedensten Verbindungstypen mehr oder minder stark ausgeprägt antreffen. So zeigt das KBr-Spektrum der Barbitursäure (Enolform: Trihydroxy-pyrimidin) je nach Preßbindungen und H_2O-Gehalt gegenüber dem Nujolspektrum mehrere verstärkte oder zusätzliche Banden, während sich ähnliche Gleichgewichtsverschiebungen beim Xanthin, 4-Pyridon, Thioveronal usw. nur schwach andeuten.

Dihydroxy-aceton liegt gewöhnlich dimerisiert in der cyclischen Halb-Ketalform vor, was auch durch das Nujolspektrum ersichtlich ist. Im KBr ist dagegen eine intensive CO-Bande vorhanden (Abb. 8), deren Anwesenheit das Vorliegen der monomeren Form beweist. Glycerinaldehyd, der ebenfalls dimerisiert in der cyclischen Halbacetalform vorliegt, wird dagegen im KBr nicht verändert.

Diese und ähnliche Beispiele zeigen, daß sowohl verschiedenartige Keto-Enol- als auch Assoziationsgleichgewichte durch die KBr-Präparierung verändert werden. Da diese Vorgänge jedoch nicht immer

vorausgesagt werden können, ist die KBr-Methode für das Studium dieser (oder gleichgearteter) Gleichgewichtszustände nicht geeignet — es sei denn man bedient sich ihrer in Ergänzung anderer Präpariermethoden.

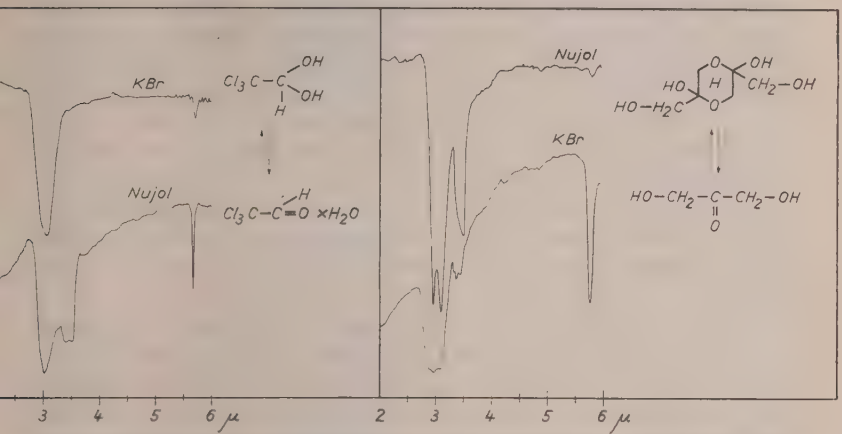


Abb. 8. Chloralhydrat zeigt im Nujolspektrum eine mittelstarke Aldehydbande, während sie im KBr nur noch schwach angedeutet ist. — Dihydroxyaceton liegt in fester Form (Nujol) in der Halbketalform vor, während im KBr zum Teil die monomere Form auftritt (CO-Bande!)

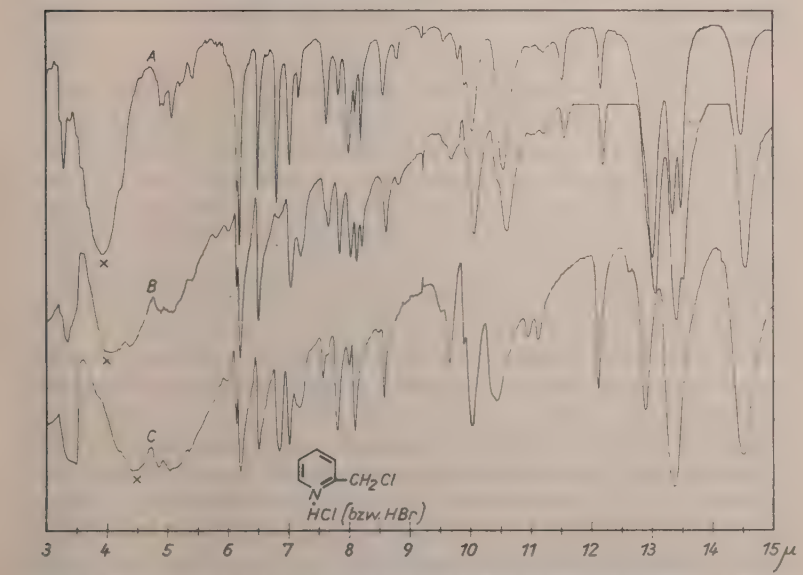


Abb. 9. *A* Picolylchlorid x HCl in KBr (das HBr-Salz in KBr ist praktisch identisch); *B* Picolylchlorid x HBr in Nujol; *C* Picolylchlorid x HCl in Nujol. *A* und *B* sind fast identisch, während *C* verschiedene charakteristische Unterschiede aufweist

5. Reaktionen mit dem KBr

Im KBr-Preßling ist das Molverhältnis von der zu untersuchenden Substanz zum KBr normalerweise 1:1000. so daß es keineswegs erstaunlich wäre, wenn die beiden Substanzen unter den extremen Preßbedingungen eine chemische Reaktion im Sinne einer doppelten Umsetzung eingingen. Die theoretisch mögliche Salzbildung bei starken Säuren ($R-COOH + KBr \rightarrow R-COOK + HBr$) tritt jedoch — wenn überhaupt — nur in so untergeordnetem Maße auf. daß sich die zusätzlich entstehenden COO^--Banden kaum vom Untergrund abheben, während eine Halogensubstitution ($R-CH_2Cl + KBr \rightarrow R-CH_2Br + KCl$) bei einigen Substanzen durchaus zum Teil eintreten dürfte. Allerdings ist eine klare Beweisführung insofern schwierig, als mit der Halogensubstitution augenscheinlich eine teilweise Substanzzersetzung (s. dort) einhergeht.

Eine einwandfreie chemische Umsetzung von KBr findet dagegen mit den Salzen schwacher organischer Basen nach folgendem Schema statt: $R-N-R_1R_2 \cdot HCl + KBr \rightarrow R-N-R_1R_2 \cdot HBr + KCl$. Die Beispiele hierfür sind zahlreich und geben sich meist durch eine Frequenzerhöhung der Salzbande (um $4\,\mu$) zu erkennen. Mitunter zeigen sich aber noch weitere markante Veränderungen im Spektrum, wie z.B. beim HBr- bzw. dem HCl-Salz vom Picolylchlorid (Abb.9). Ähnliche Umsetzungen können sicherlich auch bei entsprechenden Salzen mit anderen starken Säuren erwartet werden.

6. Bildung von Molekülverbindungen und Reaktionen bei Stoffgemischen

Durch Zusammenschmelzen äquivalenter Mengen von Pyramidon und Diäthylbarbitursäure entsteht eine Molekülverbindung (Pfeifferkörper), welche in wäßriger Lösung wieder in die Komponenten zerfällt. Das Nujolspektrum des Pfeifferkörpers zeigt gegenüber dem des physikalischen Gemisches mehrere spektrale Abweichungen (Abb.10), während die entsprechenden KBr-Spektren fast identisch sind und die typischen Merkmale des Pfeifferkörpers aufweisen, was ein Beweis für die teilweise Bildung der Molekülverbindung im KBr ist. Über analoge Beobachtungen berichteten Brockmann u. Musso[6], die beim Pressen von Konglomeraten optisch aktiver Antipoden die entsprechenden Racemate erhielten.

Bei Stoffgemischen, deren Komponenten prinzipiell befähigt sind, miteinander eine chemische Reaktion einzugehen, kann die betreffende Umsetzung auch unter Umständen bei der KBr-Präparierung erfolgen (z.B. gibt Nitrobenzaldehyd mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin zum großen Teil das betreffende Hydrazon; usw.).

Naturgemäß wird sich die Wahrscheinlichkeit einer Verbindungsbildung während des Preßvorganges mit der Reaktionsfähigkeit der

einzelnen Stoffe erhöhen, so daß bei der Untersuchung von Stoffgemischen und Rohprodukten auch diese Möglichkeit stets bedacht werden muß.

7. Zersetzungen und Dehydrierungen von organischen Verbindungen

Es gibt einige labile Stoffklassen (z.B. Azide), bei denen man mit Sicherheit eine Substanzzerstörung während der KBr-Präparierung erwarten kann. Darüber hinaus existieren aber auch relativ beständige

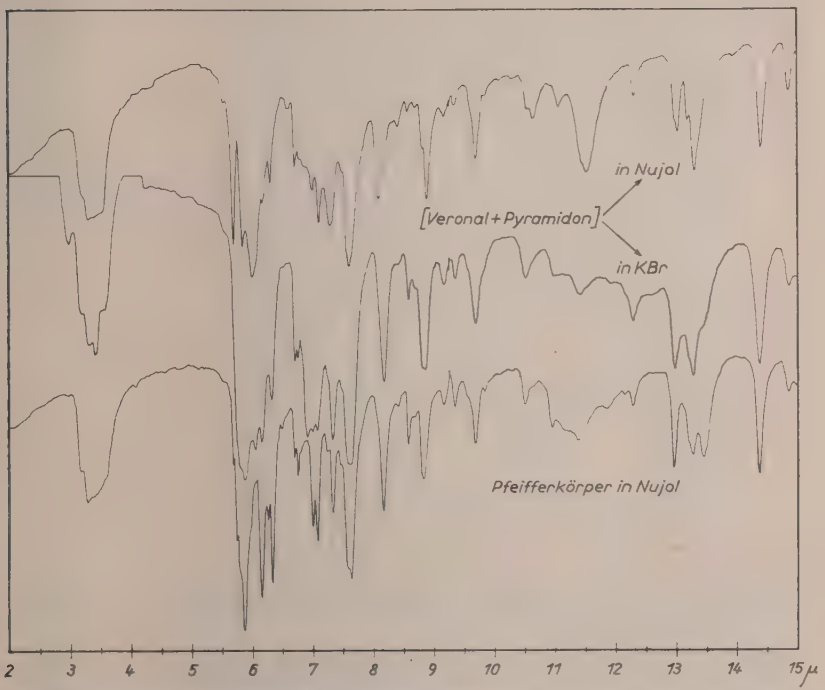


Abb. 10. Das physikalische Gemisch von Veronal und Pyramidon im Nujol und KBr sowie das Nujolspektrum des Pfeifferkörpers (Molekülverbindung). Das KBr-Spektrum zeigt bereits zum großen Teil die typischen Merkmale des Pfeifferkörpers

Verbindungsgruppen, wie z.B. einige halogenierte Aminobenzoesäuren, substituierte Ureidobenzoesäuren, halogenierte Steroide usw., die sich bei der Herstellung der KBr-Preßlinge mehr oder weniger undefiniert zersetzen. Prinzipiell können derartige Spektren von Zersetzungsprodukten natürlich bei der Auswertung Verwirrung hervorrufen, sofern man die Möglichkeit der Substanzzerstörung beim Preßvorgang nicht bedacht hat. Da sich derartige Substanzzersetzungen aber vielfach durch Verfärbung des Preßlings (wie z.B. bei einigen Br-, J- oder Azoverbindungen) oder durch ein völlig diffuses und unspezifisches Spektrum zu erkennen geben, können sie meist nicht übersehen werden. Obwohl man also stets

mit solchen Ausnahmefällen rechnen muß, sollte man sie andererseits nicht überschätzen, zumal sich manche Substanzen auch schon in Lösung zersetzen. Mitunter erhält man sogar bei solchen Substanzen klare und einwandfreie KBr-Spektren, bei denen in Lösung bereits nach wenigen Minuten Zersetzung eintritt — wie z. B. Dimethylthiuram-

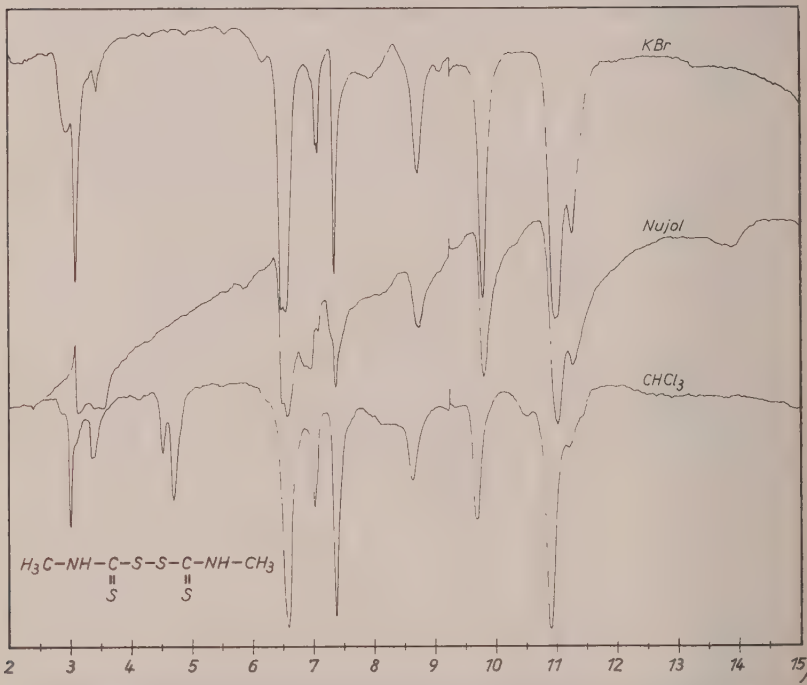


Abb. 11. Dimethylthiuramdisulfid (DMTD). Die KBr- und Nujolspektren sind identisch, während in $CHCl_3$ bereits die Methylsenfölbanden (Zersetzung!) ersichtlich sind

disulfid (DMTD), das in Chloroform sofort die Banden des Zersetzungsproduktes Methylsenföl zeigt, — während das KBr-Spektrum mit dem Nujolspektrum identisch ist (Abb. 11). Weiterhin wird mitunter durch die Verschiedenartigkeit der Nujol- und KBr-Spektren eine Substanzzersetzung nur dadurch vorgetäuscht, daß die zu untersuchende Substanz geringe Verunreinigungen enthalten hat (z. B. bei Rohprodukten), die mit ihr unter KBr-Bedingungen zu reagieren vermögen (siehe z. B. Punkt 6).

Eine besonders interessante Substanzveränderung im KBr kann man z. B. bei 2,2′-Pyridoin, 5,5′-Dimethyl-2,2′-pyridoin usw. beobachten, die normalerweise in der cyclischen Endiolform[26,32] vorliegen (siehe Nujolspektrum in Abb. 12). — Im KBr-Spektrum zeigten sich demgegenüber

aber noch mehrere zusätzliche — (je nach Präparierbedingungen mehr oder minder starke) — Keto- und andere Banden, die zunächst einmal eine Disproportionierung in 2,2′-Pyridil und Bispyridyl-(2)-glykol vermuten ließen. Die genaue Überprüfung ergab jedoch, daß eine teilweise Dehydrierung zum 2,2′-Pyridil eingetreten war (Abb. 12), wobei dahingestellt

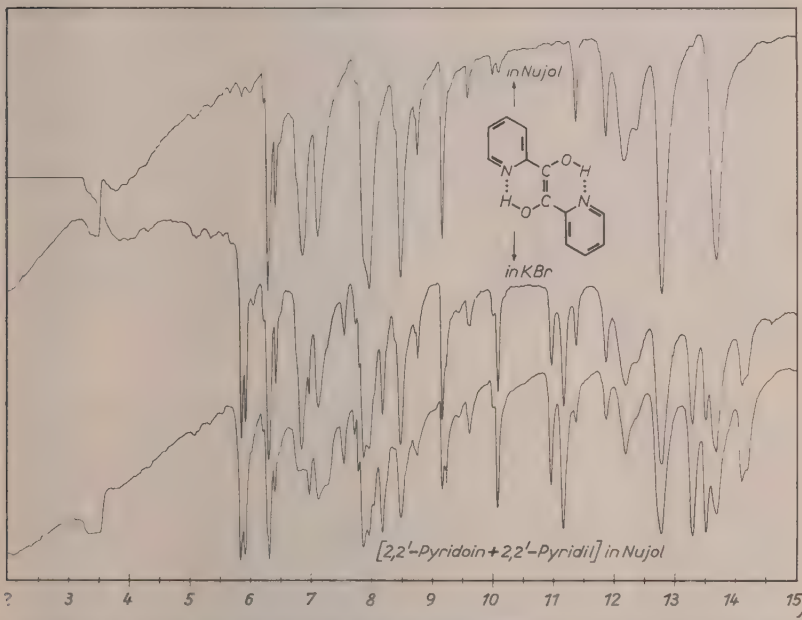


Abb. 12. 2,2′-Pyridoin in Nujol und KBr sowie ein physikalisches Gemisch von 2,2′-Pyridoin und 2,2′-Pyridil in Nujol. — Das KBr- und das Mischungsspektrum sind praktisch identisch

bleiben soll, ob es sich um eine H_2-Abspaltung oder um eine Oxydation mit dem unter Umständen am KBr absorbierten Sauerstoff (nur etwa 10^{-2} ml/300 mg notwendig) handelte.

Schlußbemerkung

Die oben angeführten Beispiele, in welcher Weise Substanzveränderungen bei der KBr-Methode erfolgen können, erheben keinerlei Anspruch auf Vollständigkeit. Es ist vielmehr sehr wahrscheinlich, daß sich im Laufe weiterer Erfahrungen analoge oder auch völlig neue Beispiele ergeben werden. Deshalb ist es gerade bei den hier diskutierten Problemstellungen notwendig, derartige Reaktionsmöglichkeiten in Betracht zu ziehen, um sich vor etwaigen Fehldeutungen zu schützen. Dennoch ist die KBr-Methode durch die beschriebenen Erfahrungen keineswegs

entwertet, sondern es sind ihrer Anwendbarkeit lediglich Grenzen gesetzt, wie sie schließlich andere Präpariermethoden in noch viel stärkerem Umfang aufweisen.

Zusammenfassung

Es werden die Vorzüge dargelegt, welche die KBr-Methode gegenüber anderen Präparierarten fester Stoffe (Lösung, Nujolaufschlämmung) bietet. Die häufig erhobenen Einwände gegen die KBr-Methode werden diskutiert und ihre Anwendungsgrenzen aufgezeigt. Sie liegen in der Hauptsache dort, wo die zu präparierenden Substanzen stoffliche Veränderungen während des Preßvorganges erleiden. Die möglichen Substanzveränderungen sind mannigfaltig und reichen von der teilweise oder vollständigen Modifikationsumwandlung, der Verdampfung des Solvatlösungsmittels, der Hydratbildung, der Bildung von Molekülverbindungen, Verschiebung des Assoziations- und Enolisationsgleichgewichtes, der Reaktion mit dem KBr bis zur Dehydrierung bzw. vollständigen Substanzzersetzung. An Hand von typischen Beispielen werden diese Vorgänge erörtert.

Literatur

[1] Anderson, D. H., u. N. B. Woodall: Analyt. Chemistry **25**, 1906 (1953); vgl. diese Z. **145**, 197 (1955). — [2] Ardenne, M. v.: Kolloid-Z. **93**, 158 (1940). — [3] Bak, B., u. D. Christensen: Acta chem. scand. **10**, 692 (1956); vgl. diese Z. **156**, 115 (1957). — [4] Baker, A.: J. physic. Chem. **61**, 450 (1957). — [5] Bent, H., u. B. Crawford jr.: J. Amer. chem. Soc. **79**, 1793 (1957). — [6] Brockmann, H., u. H. Musso: Chem. Ber. **89**, 241 (1956). — [7] Browning, R. S., S. E. Wiberley u. F. C. Nachod: Analyt. Chemistry **27**, 7 (1955); vgl. diese Z. **148**, 456 (1955/56). — [8] Clauson-Kaas, N., u. P. Nedenskov: Acta chem. scand. **8**, 1088 (1954). — [9] Colichman, E. L., R. F. Fish u. G. O. Bjarke: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **16**, 250 (1957); vgl. diese Z. **160**, 316 (1958). — [10] Cook, E., W. Kreke, B. Barnes u. W. Motzel: Nature (London) **174**, 1144 (1954). — [11] Cotton, F., A. Liehr u. G. Wilkinson: J. inorg. nuclear Chemistry **1**, 175 (1955). — [12] Dietrich, H. v.: Z. Naturforsch. **11b**, 175 (1956). — [13] Duyckaerts, G., u. J. Bonhomme: Spectrochim. Acta **7**, 25 (1955). — [14] Ebert jr., A., u. H. Gottlieb: J. Amer. chem. Soc. **74**, 2806 (1952). — [15] Elsey, R., u. R. Haszeldine: Chem. and Ind. **1954**, 1177. — [16] Fahr, E., u. W. P. Neumann: Angew. Chem. **67**, 277 (1955); vgl. diese Z. **149**, 114 (1956). — [17] Farmer, V. C.: Chem. and Ind. (Rev.) **1955**, 586; vgl. diese Z. **149**, 112 (1956). — [18] Farmer, V. C.: Spectrochim. Acta **8**, 374 (1957). — [19] Franck, B.: Z. Naturforsch. **9b**, 276 (1954). — [20] French, R., M. Wadsworth, M. Cook u. I. Cutler: J. physic. Chem. **58**, 805 (1954). — [21] Friedel, R. A., u. J. A. Queiser: Analyt. Chemistry **28**, 22 (1956); vgl. diese Z. **152**, 463 (1956). — [22] Haberl, R., u. Mitarb.: Mh. Chem. **86**, 551, 599 (1955). — [23] Hales, J. L., u. W. Kynaston: Analyst **79**, 702 (1954); vgl. diese Z. **148**, 112 (1955/56). — [24] Harp jr., W., H. Stone u. J. Otvos: Analyt. Chemistry **26**, 431 (1954). — [25] Harvey, M., E. Stewart u. B. Achhammer: J. Res. nat. Bur. Standards **56**, 225 (1956). — [26] Hensel, H.: Angew. Chem. **65**, 491 (1953). — [27] Ingebrigtson, D. N., u. A. L. Smith: Analyt. Chemistry **26**, 1765 (1954); vgl. diese Z. **148**, 111 (1955/56). — [28] Jensen, B.: Acta chem. scand. **8**, 393 (1954). — [29] Kirkland, J. J.: Analyt. Chemistry **27**, 1537 (1955); vgl. diese Z. **151**, 278 (1956). — [30] Kirkland, J. J.: Analyt. Chemistry **29**, 1127 (1957);

vgl. diese Z. **162**, 41 (1958). — [31] Lejeune, R., u. G. Duyckaerts: Spectrochim. Acta **6**, 194 (1954). — [32] Lüttke, W., u. H. Marsen: Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **57**, 680 (1953). — [33] Meiklejohn, R. A., R. J. Meyer, S. M. Aronovic, H. A. Schuette u. V. W. Meloche: Analyt. Chemistry **29**, 329 (1957); vgl. diese Z. **159**, 234 (1957/58). — [34] Mitzner, B. M.: Analyt. Chemistry **28**, 1801 (1956); vgl. diese Z. **157**, 429 (1957). — [35] Mitzner, B. M.: Appl. Spectroscopy **10**, 75 (1956). — [36] Musso, H.: Chem. Ber. **88**, 1915 (1955). — [37] Neudert, W., u. H. Röpke: Chem. Ber. **89**, 845 (1956). [38] Neudert, W., u. H. Röpke: Helv. chim. Acta **41**, 855 (1958). — [39] Padget, W., M. Talbert u. W. Hamner: J. chem. Physics **26**, 959 (1957). — [40] Page, J. E.: Chem. and Ind. **1957**, 58; vgl. diese Z. **158**, 461 (1957). — [41] Pickering, R.: Analyt. Chemistry **28**, 280 (1956). — [42] Ramachandran, L. K., A. Epp u. W. B. McConnel: Analyt. Chemistry **27**, 1734 (1955); vgl. diese Z. **153**, 388 (1956). — [43] Resnik, F. E., L. S. Harrow, J. C. Holmes, M. E. Bill u. F. L. Greene: Analyt. Chemistry **29**, 1874 (1957); vgl. diese Z. **163**, 214 (1958). — [44] Roberts, G.: Analyt. Chemistry **29**, 911 (1957). — [45] Schiedt, U.: Z. Naturforsch. **8b**, 66 (1953); vgl. auch diese Z. **148**, 47 (1955/56). — [46] Schiedt, U., u. H. Reinwein: Z. Naturforsch. **7b**, 270 (1952). — [47] Sörum, H., u. J. Dale: Acta chem. scand. **9**, 141 (1955). — [48] Stimson, M.: Abstracts of Symposium on Molecular Structure and Spectroscopy, Ohio State Univ. 1951, 59. — [49] Stimson, M., u. J. O'Donnel: J. Amer. chem. Soc. **74**, 1805 (1952). — [50] Ueberreiter, K., u. W. Krull: Angew. Chem. **69**, 557 (1957); vgl. diese Z. **162**, 296 (1958). — [51] Wiberley, S. E., J. W. Sprague u. J. E. Campbell: Analyt. Chemistry **29**, 210 (1957); vgl. diese Z. **158**, 202 (1957).

Dr. W. Neudert, Schering A.G., Hauptlaboratorium, Abt. physik. Chemie, Berlin N 65, Müllerstr. 170/72

Aus der analytischen Abteilung des anorganisch-chemischen Instituts der Universität Mainz

Die infrarotspektrograpische Analyse von Al-, Ga- und In-Oxinatgemischen

Von

Rolf Neeb

Mit 8 Textabbildungen

(Eingegangen am 20. April 1959)

Die IR-Spektren zahlreicher Oxinate sind bereits bekannt[2,5]. Ihre Anwendung zu analytischen Zwecken wurde aber noch nicht untersucht. Da Oxin mit zahlreichen Elementen schwerlösliche Niederschläge gibt, war es von besonderem Interesse festzustellen, ob die Elemente, die sich chemisch schwer trennen lassen, durch infrarotspektrographische Analyse der Niederschläge bestimmt werden können.

Von folgenden Elementen wurden daher Fällungen mit Oxin hergestellt und die Niederschläge im NaCl und CsBr-Bereich untersucht: Ti, Th, Zr, Ce^{3+}, La, Y, Sa, Nd, Pr, Sc, Al, Ga, In.

Die Infrarotspektren dieser Verbindungen zeigen in vielen Fällen erhebliche Unterschiede. In Tab. 1 sind einige Unterscheidungsmöglichkeiten aufgeführt mit Angabe der Wellenlänge der geeigneten Banden.

Tabelle 1

	Banden (μ)		Banden (μ)
Th/Ce^{3+}	11,2; 13,7; 18,2	Nd/Y	11.7; 13,8; 20.3; 21,0
ScTh	11,2; 13,7; 19,8; 20,6; 21,1	Ce^{3+}/Th	13,8; 16,3; 15,9; 19,5; 21,1
La/Y	11,1; 13,8; 20,3; 21,1	Zr/Ti	12,8; 18,8; 19,5
La/Sc	13,6; 19,8; 20,6	Ti/Th	12,8; 16,3; 16,9; 19,5;
Nd/Sc	13,8; 19,8; 20,6; 21,1		20,5; 21,1

Nd-Pr-La-Sa-Ce: Keine Unterscheidungsmöglichkeiten.

Tabelle 2. *Wellenlänge der charakteristischen Banden von Al-, Ga- und In-Oxinat im CsBr-Bereich*

Element	1. Bande μ	2. Bande μ	3. Bande μ
Al	15,5	18,7	23.8
Ga	16,0	19,4	24,4
In	16,4	19,7	25,1

Al-, Ga- und In-Oxinat sind im NaCl-Bereich kaum zu unterscheiden, gut dagegen im CsBr-Bereich, wo bei ungefähr 16, 19 und 24 μ jeweils eine starke Bande auftritt, die sich mit steigendem Atomgewicht nach größeren Wellenlängen verschiebt (Tab. 2).

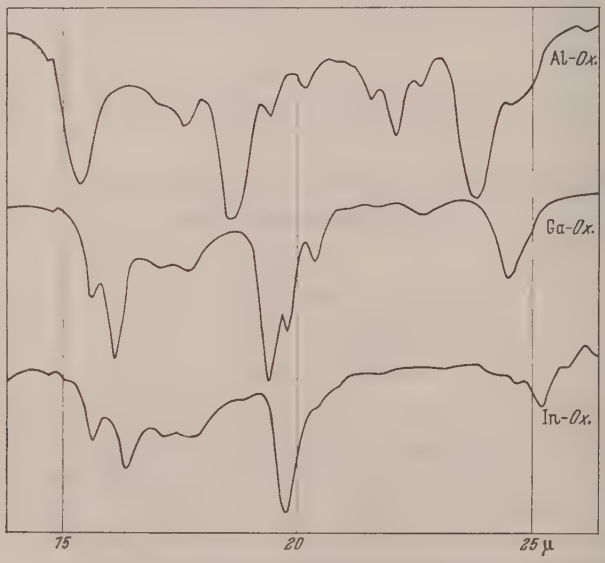


Abb. 1. Infrarotspektren von Al-, Ga- und In-Oxinat

Al-Oxinat hat außerdem noch eine Bande bei 22 μ, die in den IR-Spektren des Ga- und In-Oxinats nicht auftritt (siehe Abb. 1).

Da die Oxinate dieser Elemente auch zu ihrer gravimetrischen Bestimmung herangezogen werden[3,6], müssen sich durch Verbindung der IR-spektrographischen Analyse mit der gravimetrischen Bestimmung in der bereits beschriebenen Weise[4] Gemische ohne chemische Trennungen analysieren lassen. Man geht dabei so vor, daß man die Extinktionsverhältnisse der charakteristischen Banden zweier Stoffe in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis ermittelt. Daraus lassen sich dann unter Berücksichtigung der aus der Auswaage der Fällungen erhaltenen Summe der Elemente die Mengen der Einzelbestandteile bestimmen.

In der vorliegenden Arbeit wird über die Analyse von Al-, Ga- und In-oxinatgemischen nach diesem Verfahren berichtet.

Experimenteller Teil

Die Oxinate von Al-, Ga- und In. Man erhält die stöchiometrisch zusammengesetzten Fällungen auf Zusatz von Oxinlösungen zur schwach sauren Lösung der Metallsalze. Die Niederschläge werden beim Trocknen (130° C) rasch gewichts-

Tabelle 3. *Infrarotspektrographische Bestimmung von Al- und In-Oxinatgemischen*

Metall			% Oxinat			Auswaage			Element
geg. mg	gef. mg	Abw. mg	geg. %	IR-Spektr. gef. %	Abw.	mg theoret.	gef. mg	Abw. (%)	
0,83	0,85	+ 0,02	11,00	11,3	+ 0,3	127,9	128,7	+ 0,63	Al
23,75	23,95	+ 0,20	89,00	88,7	− 0,3				In
1,67	1,56	− 0,11	19,70	19,1	− 0,6	142,3	139,5	− 1,97	Al
23,75	23,70	− 0,05	80,3	80,9	+ 0,6				In
2,53	2,58	+ 0,05	27,50	28,1	+ 0,6	156,9	156,6	− 0,19	Al
23,75	23,65	− 0,10	72,5	71,9	− 0,6				In
0,83	0,82	− 0,01	15,8	15,7	− 0,1	89,4	89,5	+ 0,11	Al
15,79	15,84	+ 0,05	84,2	84,3	+ 0,1				In
3,34	3,33	− 0,01	34,0	33,8	− 0,2	167,8	186,2	+ 0,24	Al
23,25	23,40	+ 0,15	66,0	66,2	+ 0,2				In
16,74	16,90	+ 0,16	72,0	72,8	+ 0,8	396,0	395,3	− 0,18	Al
23,25	23,60	+ 0,35	28,0	27,2	− 0,8				In
8,28	8,24	− 0,04	56,0	55,8	− 0,2	251,9	252,0	+ 0,04	Al
23,25	23,38	+ 0,13	44,0	44,2	+ 0,2				In
8,28	8,34	+ 0,06	56,0	56,4	+ 0,4	251,9	252,3	+ 0,16	Al
23,25	23,10	− 0,15	44,0	43,6	− 0,4				In
8,28	8,05	− 0,23	42,9	41,9	− 1,0	328,6	327,0	− 0,49	Al
39,35	39,80	+ 0,45	57,1	58,1	+ 1,0				In
0,83	0,86	+ 0,03	7,75	8,0	+ 0,25	181,7	182,5	+ 0,44	Al
35,05	35,20	+ 0,15	92,25	92,0	− 0,25				In

konstant und ergeben nach dem Wägen sehr genaue Werte (s. Tab. 3, 4, 5). Da die Fällungsvorschriften für die einzelnen Elemente etwas voneinander abweichen muß eine Arbeitsvorschrift gewählt werden, die für die Bestimmung aller Elemente

geeignet ist. Folgende Arbeitsvorschrift hat sich gut bewährt: 200 ml der schwach mineralsauren Lösung, die etwa 5—50 mg an Metall enthalten soll, wird mit 1 ml Eisessig und 5 ml 20%iger Natriumacetatlösung versetzt und zum Sieden erhitzt. Man fällt dann unter kräftigem Umrühren mit 5%iger Oxinacetatlösung, bis die Lösung von überschüssigem Reagens deutlich gelb gefärbt ist. Der p_H-Wert der Lösungen beträgt dann etwa 3,5—4.

Nach der Fällung läßt man den Niederschlag noch 1—2 Std auf dem Wasserbad stehen. Die Weiterverarbeitung erfolgt in der üblichen Weise.

Tabelle 4. *Infrarotspektrographische Bestimmung von Ga und In in Oxinatgemischen*

Metall			Metalloxinat			Auswaage der Oxinate			Element
geg. mg	gef. mg	Abw. mg	geg. %	IR-Spektr. gef. %	Abw.	theoret.	gef.	% Abw.	
14,36	14,39	+ 0,03	40,6	40,8	+ 0,2	253,8	253,8	± 0	Ga
31,50	31,40	— 0,10	59,4	59,2	— 0,2				In
21,62	21,67	+ 0,05	57,8	57,5	— 0,3	270,0	271,1	+ 0,46	Ga
23,70	24,15	+ 0,45	42,2	42,5	+ 0,3				In
28,65	28,70	+ 0,05	73,3	74,1	+ 0,8	281,7	279,3	— 0,89	Ga
15,79	15,20	— 0,59	26,7	25,9	— 0,8				In
35,70	35,65	— 0,05	82,5	82,0	— 0,5	312,3	313,1	+ 0,26	Ga
11,50	11,80	+ 0,30	17,5	18,0	+ 0,5				In
35,70	35,80	+ 0,10	69,9	70,0	+ 0,1	368,3	368,2	— 0,02	Ga
23,25	23,20	— 0,05	30,1	30,0	— 0,1				In
35,70	35,20	— 0,50	60,6	60,1	— 0,5	425,1	422,7	— 0,57	Ga
35,02	35,40	+ 0,38	39,4	39,9	+ 0,5				In
35,70	35,75	+ 0,05	60,6	60,6	± 0	425,1	425,5	+ 0,09	Ga
35,02	35,15	+ 0,13	39,4	39,4	± 0				In
21,62	21,20	— 0,42	48,2	47,5	— 0,7	323,8	321,5	— 0,69	Ga
35,02	35,35	+ 0,32	51,8	52,5	+ 0,7				In
14,36	14,28	— 0,08	94,95	94,5	— 0,45	108,7	109,8	+ 1,05	Ga
1,15	1,26	+ 0,11	5,05	5,5	+ 0,45				In
14,36	14,51	+ 0,15	91,14	91,4	+ 0,24	114,3	114,6	+ 0,26	Ga
2,33	2,07	— 0,26	8,86	8,60	— 0,24				In
14,36	14,10	— 0,26	86,0	84,7	— 1,3	120,0	119,7	— 0,25	Ga
3,50	3,83	+ 0,33	14,0	15,3	+ 1,3				In

Aufnahme der IR-Spektren. Zur Aufnahme der IR-Spektren werden die Substanzen in KBr-Preßlingen[7,8] suspendiert. Alle Aufnahmen erfolgen mit dem vollautomatischen Infrarotspektrographen von Leitz*.

Herstellung der Preßlinge. Etwa 3—5 mg des Niederschlages werden mit 700 mg KBr im Vibrator[1] genau 5 min gemischt und anschließend bei 30 atü im Vakuum der Ölpumpe 5 min gepreßt. Da die Extinktionsverhältnisse bei den einzelnen Verbindungen oft erheblich von der Dauer der Vibration abhängen, müssen Mischungsbedingungen und -Zeit möglichst konstant gehalten werden. Der Durchmesser der Preßlinge beträgt 20 mm, die Dicke etwa 0,8 mm.

* Die IR-spektrographischen Untersuchungen wurden mit einem von der Deutschen Forschungsgemeinschaft zur Verfügung gestellten Gerät durchgeführt.

Technische Daten der Aufnahme. Registrierdauer: 0,75 min/μ. Reziprokes Auflösungsvermögen: $\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = 0{,}0015$ (15 μ) und 0,0014 (25 μ). Rückführung und Zeitkonstante sind beide jeweils von der Leistung des Thermoelementes abhängig und sind für eine Versuchsreihe konstant zu halten. Im energieärmeren CsBr-Bereich ist besonders bei dicht zusammenliegenden Banden (z. B. Ga/In-Oxinate) auf Konstanz dieser beiden Größen zu achten, da sonst erhebliche Fehler bei der Bestimmung der Extinktionsverhältnisse auftreten können.

Tabelle 5. *Infrarotspektrographische Bestimmung von Gallium und Aluminium in Oxinatgemischen*

Metall			% Oxinat			Auswaage			Element
geg. mg	gef. mg	Abw. mg	geg.	IR-Spektr. gef.	Abw.	theoret.	gef.	Abw. %	
9,83	9,55	− 0,28	14,1	13,7	− 0,4	501,9	498,0	− 0,76	Ga
25,25	25,20	− 0,05	85,9	86,3	+ 0,4				Al
29,75	29,45	− 0,30	60,3	59,7	− 0,6	355,1	355,6	+ 0,14	Ga
8,28	8,38	+ 0,10	39,7	40,3	+ 0,6				Al
19,92	19,61	− 0,31	91,1	90,0	− 1,1	157,5	157,0	− 0,32	Ga
0,83	0,92	+ 0,09	8,9	10,0	+ 1,1				Al
9,83	10,18	+ 0,35	11,05	11,5	+ 0,45	641,2	639,3	− 0,30	Ga
33,50	33,20	− 0,30	88,95	88,5					Al
19,92	19,68	− 0,24	50,3	50,1	− 0,2	284,7	283,0	− 0,60	Ga
8,28	8,32	+ 0,04	49,7	49,9	+ 0,2				Al
19,92	19,71	− 0,21	50,3	50,1	− 0,2	284,7	284,0	− 0,25	Ga
8,28	8,33	+ 0,05	49,7	49,9	+ 0,2				Al
9,83	9,83	± 0	19,85	20,0	+ 0,15	356,0	354,0	− 0,56	Ga
16,74	16,61	− 0,13	80,15	80,0	− 0,15				Al
19,92	19,90	− 0,02	83,3	83,8	+ 0,5	172,1	171,3	− 0,46	Ga
1,67	1,63	− 0,04	16,7	16,2	− 0,5				Al

Die Berücksichtigung der Untergrundextinktion bei der Berechnung der Extinktionsverhältnisse erfolgt in der Weise, daß man in ein den Spektren der beiden Reinsubstanzen auftretendes Durchlässigkeitsmaximum in der Nähe der Analysenbande ausmißt und diesen Extinktionswert von denen der Analysenbanden abzieht (Ga/In-Oxinate). Liegen die Analysenbanden aber weiter auseinander, so erhält man dann ungenaue Werte, wenn man als Untergrund ein in einigem Abstand liegendes Durchlässigkeitsmaximum annimmt. In diesen Fällen ist es zweckmäßiger, eine Linie zwischen zwei möglichst weit auseinander liegenden und den Bereich der Analysenbanden einschließenden Durchlässigkeitsmaxima zu ziehen. Die Neigung dieser Linien soll möglichst gering und bei allen Spektren gleich groß sein. Die Untergrundkorrektur jeder einzelnen Analysenbande ergibt sich dann als Extinktion dieser (Untergrund-)Linie bei der Wellenlänge der Analysenbande. Die

Genauigkeiten, die nach diesem Verfahren erreicht werden können, sind bei der Auswertung mehrerer Analysenbanden wesentlich besser als bei dem ersten Verfahren (Al/In- und Al/Ga-Oxinate).

Ergebnisse

Al/In-Oxinat. Sämtliche in den IR-Spektren der beiden Reinsubstanzen auftretenden Banden sind auch in Gemischen nebeneinander zu erkennen, so daß zur IR-spektrographischen Analyse mehrere

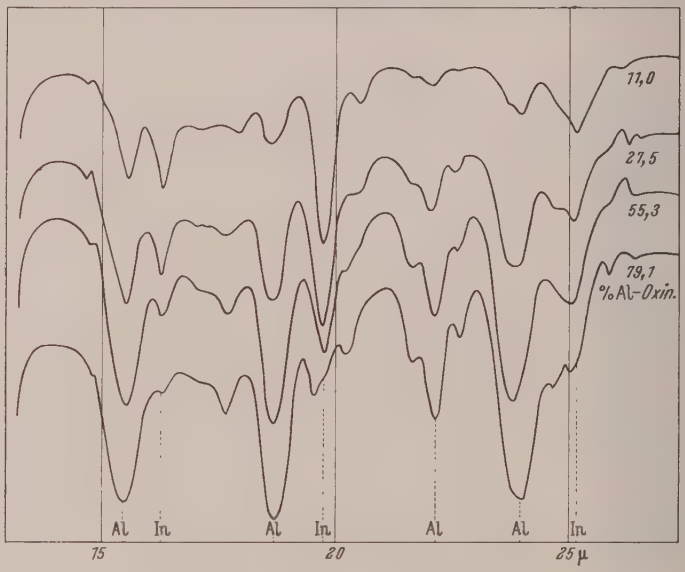


Abb. 2. Infrarotspektren von Al/In-Oxinatgemischen

Extinktionsverhältnisse gebildet werden können, die zur Bestimmung der verschiedenen Mischungsbereiche mit wechselnder Genauigkeit geeignet sind.

Abb. 2 zeigt die IR-Spektren von Al/In-oxinatgemischen zwischen 12,5 und 27,5 μ. Man sieht, daß die Al-Banden (15,5—18,7—22,0—23,8 μ) und die In-oxinatbanden (16,4—19,7—25,1 μ) über einen weiten Mischungsbereich gut zu unterscheiden sind und ihre Lage unverändert beibehalten. Die verschiedenen Extinktionsverhältnisse zeigen in unterschiedlichem Maße eine gewisse Abhängigkeit von der Vibrationszeit. In der Regel nehmen sie mit kurzen Vibrationszeiten erheblich zu (nach 3 min um 5—15%) bleiben dann aber meistens nahezu konstant, bzw. fallen nach längeren Vibrationszeiten (10 min) wieder etwas ab. Als günstig erwies sich eine Vibrationszeit von 5 min.

Zur Ausschaltung des Untergrundes ist es zweckmäßig, eine Gerade zwischen den beiden Durchlässigkeitsmaxima bei 13,8 und 26 μ zu ziehen. Die Berechnung der korrigierten Extinktionswerte unter Berücksichtigung der Untergrundlinie erfolgt dann in der beschriebenen Weise.

Eichkurven und Beleganalysen: $E' = \frac{E^*_{18,7}}{E_{19,7}}$. Dieses Extinktionsverhältnis ist gut geeignet zur Analyse von Gemischen mit 30—80% Aluminiumoxinat. Bei kleineren Al-oxinatgehalten treten erhebliche Abweichungen auf. $E' = \frac{E_{15,5}}{E_{16,4}}$. Man erhält für den gesamten Bereich des Mischungsverhältnisses Eichkurven mit nur mäßiger Genauigkeit. Am besten geeignet zur Analyse ist das Extinktionsverhältnis $E' = \frac{E_{15,5}}{E_{19,7}}$. Trägt man den Logarithmus dieses Extinktionsverhältnisses gegen das Mischungsverhältnis auf, so verläuft die Kurve zwischen 10 und 70% Al-Oxinat fast geradlinig. Bei höheren Al-oxinatgehalten ist die Kurve leicht gekrümmt (siehe Abb. 3). Wenig brauchbar ist das Extinktionsverhältnis $E' = \frac{E_{23,8}}{E_{25,1}}$. Die Ausmessung der Indiumbande bei 25,1 μ wird erschwert durch eine dicht dabei liegende Al-Bande geringerer Intensität. Die Bestimmung dieses Extinktionsverhältnisses wird bei Al-Gehalten über 30% außerordentlich ungenau, so daß es höchstens zur Analyse von Gemischen mit 10—30% Al-Oxinat herangezogen werden kann. Die erreichbaren Genauigkeiten sind nur mäßig.

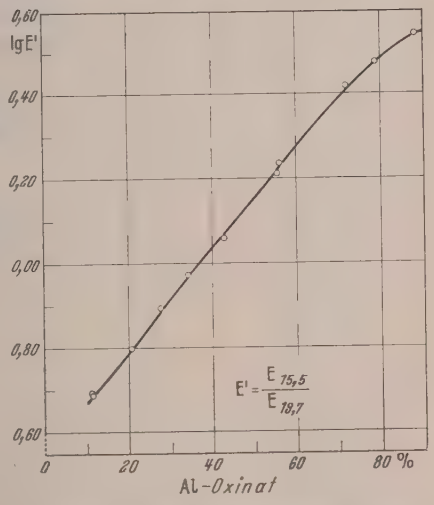


Abb. 3. Infrarotspektrographische Analyse von Al/In-Oxinatgemischen, Eichkurve

Tab. 3 zeigt die Ergebnisse einiger Beleganalysen. Man erhält sie auf die Weise, daß vorgegebene Metallmengen (Spalte 1) als Oxinate gefällt und auf ultrarotspektrographischem Wege das Mischungsverhältnis (Spalte 5) unter Zugrundelegung der Eichkurve der Abb. 3 bestimmt werden. Unter Berücksichtigung der Auswaagen (Spalte 8) ergeben sich dann die Mengen der einzelnen Metalle (Spalte 2). Die Abweichungen der Auswaage (Spalte 9) von der berechneten Summe der Oxinate (Spalte 7) lassen Rückschlüsse auf die Genauigkeit der gravimetrischen Verfahren

* Alle Extinktionswerte stellen die gegen den Untergrund korrigierten Werte dar.

zu, während Spalte 6 die Genauigkeit der Ermittlung des Mischungsverhältnisses und Spalte 3 den Fehler der Gesamtbestimmung zeigt.

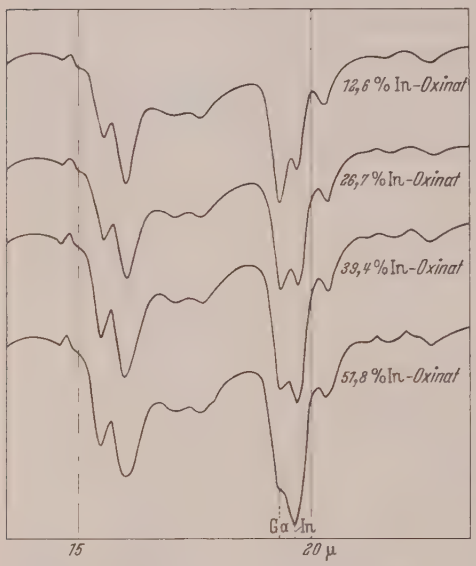


Abb.4. Infrarotspektren von Ga/In-Oxinatgemischen

Wie aus Tab.3 hervorgeht, können noch 8% Al-Oxinat im In-Oxinat bestimmt werden. Unter Berücksichtigung der Umrechnungsfaktoren der Oxinate sind das noch etwa 2—3% Al neben In. Diese ultrarotspektrographische Analysenmethode kann daher gelegentlich auch für die praktische Analyse von Bedeutung sein.

Ga/In-Oxinat. In den IR-Spektren der Reinsubstanzen weisen drei Banden im CsBr-Bereich erhebliche Unterschiede auf (siehe Tab.1, Abb.1). Fällt man nun aber Ga und In-oxinat gemeinsam aus und untersucht diese Fällungen ultraspektrographisch, so ergibt sich, daß die Banden bei 16,0/16,4 μ zu einer einzigen Bande vereinigt sind und daher für die Feststellung des Mischungsverhältnisses ausscheiden.

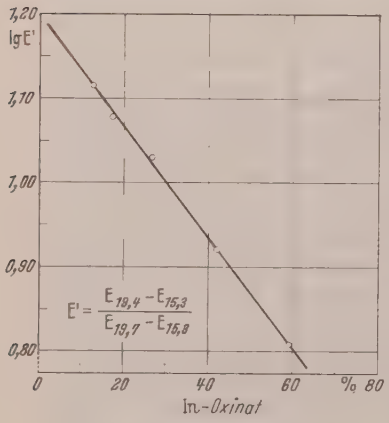


Abb.5. Infrarotspektrographische Analyse von Ga/In-Oxinatgemischen, Log. Eichkurve

Die Banden bei 24,4/25,1 μ sind von so geringer Intensität, daß ihre genaue Ausmessung auch aus meßtechnischen Gründen, bedingt durch die steigende Unempfindlichkeit der Meßanordnung des IR-Spektrographen mit zunehmender Wellenlänge, außerordentlich erschwert wird.

Die dicht zusammenliegenden Banden bei 19,4/19,7 μ dagegen sind auch in Gemischen mit 10—50% Indiumoxinat noch gut zu unterscheiden, wie aus Abb.4 hervorgeht. Zur Untergrundkorrektur wurde das dicht bei den Analysenbanden liegende

Durchlässigkeitsmaximum bei 18,7 μ gewählt. Das Extinktionsverhältnis ergibt sich dann zu $E' = \frac{E_{19,4} - E_{18,7}}{E_{19,7} - E_{18,7}}$. Trägt man den Logarithmus dieses Extinktionsverhältnisses gegen den Gehalt an Indiumoxinat auf, so erhält man eine Gerade (siehe Abb. 5), während das Extinktionsverhältnis selbst gegen das Mischungsverhältnis aufgetragen eine gekrümmte Eichkurve ergibt. Zur Aufnahme der Spektren werden alle Proben einheitlich genau 5 min vibriert, da das Extinktionsverhältnis ebenfalls wieder etwas von den Vibrationsbedingungen abhängig ist.

Tab. 4 enthält einige Beleganalysen, die erweisen, daß das Verfahren für 10—60% Indiumoxinat befriedigende Ergebnisse liefert.

Al/Ga. Die im IR-Spektrum des Al-Oxinats bei 15,5, 18,7, 22,0 und 23,8 μ und des Ga-Oxinats bei 16,0—19,4—24,4 μ vorhandenen Banden sind auch in Gemischen gut zu erkennen (siehe Abb. 6) und gestatten die Bildung mehrerer, für die ultrarotspektrographische Analyse geeigneter Extinktionsverhältnisse. Zur Aufnahme der IR-Spektren werden alle Proben sorgfältig je 5 min vibriert. Die Einhaltung konstanter Vibrationsbedingungen ist bei Al/Ga-oxinatgemischen besonders wichtig, da die Größe sämtlicher Extinktionsverhältnisse merklich von der Vibrationszeit abhängt.

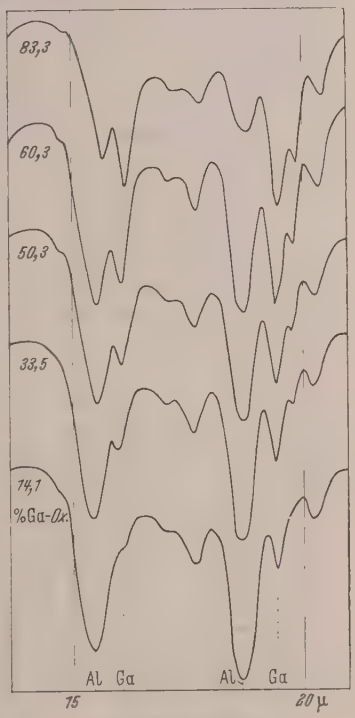


Abb. 6. Infrarotspektren von Al/Ga-Oxinatgemischen

Eichkurven und Beleganalysen. Das Extinktionsverhältnis $E' = \frac{E_{16,0}}{E_{15,5}}$ ist zur Bestimmung von Gemischen mit 30—90% Galliumoxinat ausgezeichnet geeignet (siehe Abb. 7), während bei Gehalten unter 30% die Galliumoxinatbande bei 16.0 μ nicht mehr deutlich zu erkennen ist.

Mit $E' = \frac{E^*_{18,7}}{E_{16,0}}$ erhält man im gleichen Bereich ebenfalls eine gute Eichkurve (Abb. 7 b), die bei kleineren Galliumoxinatgehalten allerdings in einen flachen, nicht mehr genau zu bestimmenden Verlauf übergeht, da das Extinktionsverhältnis des Gemisches sich jetzt nur noch wenig

* Untergrundkorrektur, s. Al/In-Oxinatgemische, S. 101.

von dem des reinen Al-Oxinats unterscheidet. Mit $E' = \frac{E_{17,7}}{E_{19,4}}$ und $E' = \frac{E_{15,5}}{E_{19,4}}$ erhält man Eichkurven, die für den gesamten Mischungsbereich brauchbar sind, wie Abb. 8a u. b zeigen.

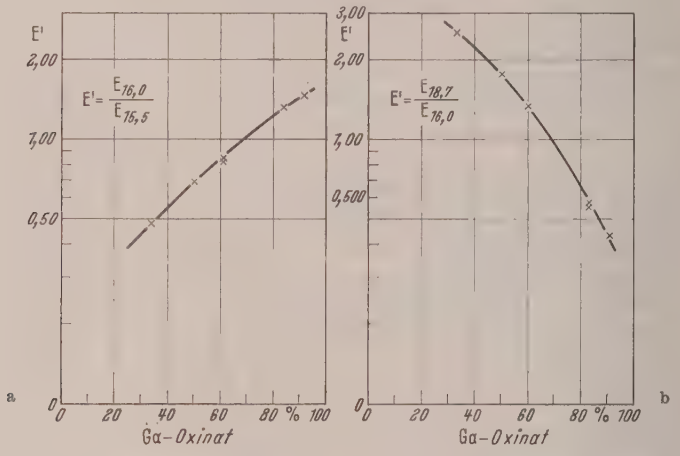


Abb. 7a u. b. Infrarotspektrographische Analyse von Al/Ga-Oxinatgemischen, Eichkurven

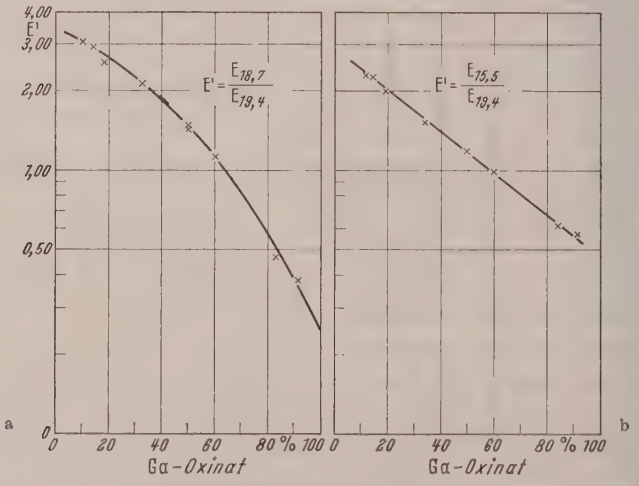


Abb. 8a u. b. Infrarotspektrographische Analyse von Al/Ga-Oxinatgemischen, Eichkurven

Tab. 5 zeigt die Ergebnisse einiger Beleganalysen. Das ultrarotspektrographisch gefundene Mischungsverhältnis (Spalte 5) wurde als Mittelwert der Ablesungen aus den 4 Eichkurven erhalten.

Fehlermöglichkeiten bei der infrarotspektrographischen Analyse der Al-, Ga- und In-Oxinate

Fehler der Fällungen. Der Fehler der gravimetrischen Bestimmung mit Oxin ist gerade bei diesen Elementen recht gering und beträgt im Mittel $\pm$ 0,5% (siehe Tab. 3, 4, 5). Geringe Veränderungen der Fällungstemperatur und der Fällungsbedingungen sind ohne Einfluß auf das Extinktionsverhältnis, da durch das längere Stehen in der Wärme (Wasserbad) alle Niederschläge den gleichen Endzustand erreichen.

Registrierfehler und Fehler bei der Herstellung des Preßlings. Um den Fehler, der bei der Herstellung der Preßlinge entsteht, abschätzen zu können, muß zuerst der Fehler der Registrierung bekannt sein. Dazu werden von einem Al/In-Oxinatpreßling (mit etwa 10% Al-Oxinat) bei dessen unveränderter Halterung hintereinander 10 IR-Spektren mit normaler Schreibgeschwindigkeit aufgenommen und ausgewertet. Anschließend werden von der gleichen Oxinat-KBr-Verreibung unter denselben Bedingungen 10 Preßlinge hergestellt und ihr IR-Spektrum aufgenommen.

Tab. 6 enthält die Ergebnisse. Die Mittelwerte für das Extinktionsverhältnis $E' = \frac{E_{15,5}}{E_{19,7}}$ mit der berechneten Standardabweichung und Varianz sind für beide Meßreihen eingetragen. Die Werte zeigen, daß bei der Herstellung des Preßlings ein erheblicher zusätzlicher Fehler auftritt, der die Genauigkeit der Analyse am stärksten beeinflußt.

Tabelle 6. *Fehler der Registrierung und der Herstellung des Preßlings*

Fehlerquelle	Mittelwert	Standardabweichung	Varianz %
Registrierung (1 Preßling)	0,4935	0,0046	$\pm$ 0,92
Herstellung des Preßlings (10 Preßlinge)	0,4696	0,0110	$\pm$ 2,34

Mischung (Vibration) und Preßvorgang müssen daher sorgfältig und unter Einhaltung konstanter Bedingungen ausgeführt werden.

Zusammenfassung

In den IR-Spektren von Al-, Ga- und Zn-Oxinat treten im CsBr-Bereich charakteristische Banden auf, die zur Analyse binärer Gemische dieser Verbindungen herangezogen werden. Während man die Gesamtmenge der Elemente durch Auswaage der Oxinate erhält, lassen sich aus den Extinktionsverhältnissen dieser Banden die Mischungsverhältnisse und daraus die Anteile der einzelnen Elemente ermitteln.

Arbeitsweise und Fehlerquellen des Verfahrens werden angegeben.

Literatur

[1] Ardenne, M. v.: Angew. Chem. **54**, 144 (1941). — [2] Charles, R. G., H. Freiser, R. Friedel, L. E. Hilliard u. W. D. Johnston: Spectrochim. Acta **8**, 1 (1956). — [3] Hollingshead, R. G. W.: Oxine and its Derivatives I, II (1954) — [4] Neeb, R.: diese Z. **161**, 161 (1958). — [5] Phillips, J. P., u. J. F. Deye: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **17**, 231 (1957); vgl. diese Z. **161**, 365 (1958). — [6] Prodinger, W.: Organ. Fällungsmittel in der quantitativen Analyse (1954). — [7] Schiedt, H., u. H. Reinwein: Z. Naturforsch. **7b**, 270 (1952); vgl. diese Z. **149**, 112 (1956). — [8] Stison, M. M., and M. J. O. Dannell: J. Amer. chem. Soc. **74**, 1805 (1952).

Dr. R. Neeb, Mainz, Anorganisch-chemisches Institut der Universität

---

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Freiburg i. Br.

IR-spektroskopische Untersuchungen über die Rotationsisomerie bei 2-substituierten Äthanolen

Von

M. Kuhn, W. Lüttke und **R. Mecke**

Mit 3 Textabbildungen

(Eingegangen am 28. April 1959)

Einleitung

Auf Grund mannigfaltiger Untersuchungen zahlreicher Autoren[3,4,6,7] an 1,2-disubstituierten Äthanderivaten steht fest, daß in diesen Substanzen trans- und gauche-Rotationsisomere existieren, also nur solche Formen, bei denen die H-Atome und die funktionellen Gruppen auf Lücke stehen. Im gasförmigen und flüssigen Aggregatzustand sowie in Lösung befinden sich diese Konfigurationen miteinander im thermodynamischen Gleichgewicht; sie können mit chemischen oder physikalischen Hilfsmitteln nicht getrennt werden, da ihre Potentialschwellen durchweg kleiner als 5 kcal/Mol sind. Im kristallisierten Zustand sind dagegen die inneren Rotationsfreiheitsgrade eingefroren, so daß nur das stabilste Isomere, im allgemeinen die trans-Form vorliegt.

Bei den von uns untersuchten 2-substituierten Äthanolen der allgemeinen Form $X-CH_2-CH_2-OH$ ($X = OH, OCH_3, SH, NH_2, NHCH_3, N(CH_3)_2, F, Cl, Br, J$) gibt es, vorausgesetzt daß X einatomig ist, zwei innere Drehachsen: Die C—C- und die C—O-Achse. Insgesamt sollten daher 9 Rotationsisomere existieren, wie Funck[2] allgemein abgeleitet hat. Vier von diesen neun Konfigurationen entziehen sich jedoch als spiegelbildliche Formen infolge statistischer Entartung wegen gleicher Eigensymmetrie dem IR-spektroskopischen Nachweis. Unser Ziel war nun, festzustellen, wieviele der restlichen fünf Rotationsisomeren IR-spektroskopisch identifizierbar sind.

Meßergebnisse

Im gasförmigen und flüssigen Aggregatzustand sowie in CS_2-, CCl_4- bzw. C_2Cl_4-Lösung fanden wir bei den 2-substituierten Äthanolen nur maximal zweifach aufgespaltene Absorptionsbanden, deren Intensitätsverhältnis durchweg temperatur-, zum Teil aber auch konzentrationsabhängig ist. Das bedeutet, daß IR-spektroskopisch nur zwei Rotationsisomere mit Sicherheit erkannt werden können, während die restlichen drei Konfigurationen infolge mangelnden Auflösungsvermögens nicht feststellbar sind.

Die Eigenfrequenzen der von uns untersuchten Äthanolderivate haben wir wie folgt zugeordnet (Tab. 1).

Die OH-Deformationsschwingung (δOH) dürfte in Analogie zu den Ergebnissen von Mecke u. Rossmy[3b] an zahlreichen Phenolen hier zwischen etwa 1300 und 1370 cm^{-1} zu suchen sein. Die von uns getroffene versuchsweise Zuordnung bedarf noch der Bestätigung durch Aufnahmen an den deuterierten Substanzen. Barrow[1] ordnet im gasförmigen Äthanol die Frequenz 1242 cm^{-1} der OH-Deformationsschwingung (δOH), 1140 cm^{-1} der OD-Deformationsschwingung (δOD) zu.

Die C—O-Gerüstschwingung (ωC—O) bei etwa 1060 cm^{-1} gibt im flüssigen Aggregatzustand Anlass zu zwei Absorptionsbanden, während in Lösung und im Gaszustand die Teilbande kleinerer Wellenzahl verschwindet. Daraus muß man schließen, daß es sich hierbei nicht um die reine ωC—O-Schwingung handeln kann, sondern daß entsprechend den detaillierten Befunden von R. Mecke u. G. Rossmy[3b] Schwingungskopplung der ωCO- mit der δOH-Schwingung vorliegt.

Die OH-Deformationsschwingung aus der Ebene (γOH ~ 620 cm^{-1}) tritt im flüssigen Aggregatzustand als sehr breite Absorptionsbande auf, verschwindet jedoch bereits in 0,1 m Lösung. Wir nehmen daher an, daß in der reinen Flüssigkeit die OH-Gruppe nicht mehr um die C—O-Achse drehbar, sondern durch zwischenmolekulare H-Brücken festgelegt ist.

Mit Hilfe eines LiF-Prismas haben wir des weiteren die CH-Valenzschwingungen der 2-substituierten Äthanole untersucht. Unsere Ergebnisse sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

Da wir bei der Untersuchung unserer Substanzen noch nicht über eine mit flüssiger Luft arbeitende Kühlzelle verfügten, um auch die Spektren der kristallisierten Substanzen aufzunehmen, wählten wir die beiden OH-Teilbanden (νOH) als Schlüsselbanden, weil hier eine Zuordnung zur trans- bzw. gauche-Konfiguration möglich erschien. — Die kurzwellige OH-Teilbande (νOH 3620—3635 cm^{-1}) ordnen wir der sogenannten all-trans-Form zu, der eine „freie" OH-Gruppe zukommen müßte, da hier der Abstand O—H . . . X ein Maximum ist. Das genannte Wellenzahlintervall steht mit dieser Annahme im Einklang. Die langwelligere OH-Teilbande (νOH 3500—3610 cm^{-1}) ordnen wir dagegen einer

Tabelle 1. *Die Gerüst- und Deformationsschwingungen der 2-substituierten Äthanole X—CH_2—CH_2—OH in cm* $^{-1}$ *(Lösung CS_2/C_2Cl_4/CCl_4/NaCl-Prisma)*

X—	C—O	C—C	C—X	$\Delta\nu$	Δ	δCH_2	δOH (?)	δCH_2	δCH_2	δCH_2	γOH (fl.)
H—	1046	875 —	— —	—	427	1442 (4)	1239 (3)	—	—	800	649
	(8)	(3)			(4)					(1)	(7)
H_3C—	1048	882 851	— —	—	461	1457 (5)	1341 (2)	1286 (2)	1214 (2)	784	647
	(8)	(3) (1)			(6)					(1)	(7)
H_2N— (fl.)	1081	? 866	1164 1034	130	515	(1461)	1355 (6)	1230 (3)	?	(765)	?
	(8)	(7)	(4) (8)		(6)	1454 (6)					
HO— (fl.)	1082	881 862	— 1040	—	519	1458 (6)	1364 (6)	1251 (3)	?	—	617
	(10)	(8) (7)	(9)		(6)	(1447)					(5)
F—	1079	882 845	1122 1026	96	511	1464 (3)	1362 (4)	1287 (4)	1201 (3)	751	660
	(9)	(7) (6)	(6) (9)		(6)	1456 (3)	1344 (3)	1252 (2)	(1122)	(1)	(4)
HS—	1060	924 (860)	756 659	97	465	1466 (3)	1377 (7)	1282 (7)	1179 (6)	719	620
	(10)	(5)	(3) (4)		(5)	1418 (4)	1342 (5)		1133 (3)	(2)	(6)
Cl—	1068	925 842	755 660	95	472	1456 (6)	1377 (7)	1289 (8)	1196 (7)	775	615
	(10)	(9) (3)	(7) (9)		(7)	1433 (9)	1348 (7)	1248 (4)	1192 (4)	(3)	(3)
Br—	1067	912 829	668 569	99	451	1445 (4)	1374 (8)	1258 (10)	1179 (8)	765	610
	(10)	(9) (5)	(7) (9)		(7)	1425 (8)	1350 (8)	(1208)	1163 (6)	(3)	(4)
J—	1065	903 797	617 517	100	431	1433 (3)	1372 (7)	1232 (9)	1163 (7)	744	?
	(10)	(7) (3)	(8) (7)		(7)	1418 (4)	1346 (6)		1147 (6)	(2)	
H_3C—O—	1057	889 829	1125 1008	117	540	1471 (7)	1366 (8)	1244 (7)	1192 (7)	?	599
	(10)	(7) (7)	(10) (7)		(7)	1456 (8)	1341 (4)	(1229)	1175 (8)		(7)
H_3C—NH—	1058	898 825	1116 1030	86	538	1454 (4)	1376 (2)	1280	1235 (1)	?	?
	(7)	(3) (3)	(3) (3)		(5)	1439 (3)	1353 (3)	(1235)	1167 (2)		
$(H_3C)_2N$— (fl.)	1073	873 850	1151 1032	119	559	(1471)	1361 (7)	1276 (8)	1221 (9)	?	625
	(10)	(4) (4)	(4) (10)		(6)	1405 (7)	1328 (4)	(1269)	1175 (5)		(3)
O_2N—	1079	887 861	974 ?	—	529	1458 (4)	1395 (6)	1279 (3)	1196 (3)	760	?
	(9)	(4) (3)	(2)		(7)	1425 (7)	1370 (8)	(1235)	(1160)	(1)	

Tabelle 2. *Die CH-Valenzschwingungen der 2-substituierten Äthanole $X-CH_2-CH_2-OH$ in cm^{-1} (LiF-Prisma)*

X—	Gas						CCl_4-Lösung						flüssig					
H—	2983	2966		2891				2964	2912	2875				2970	2924	2880		
	(7)	(7)		(6)				(9)	(7)	(8)				(8)	(5)	(6)		
H_3C—		2942	2930	2879				2953	2924	2867				2960	2928	2872		
		(5)	(5)	(4)				(10)	(9)	(9)				(8)	(7)	(6)		
HO—			2920	2871					2924	2863					2928	2872		
			(9)	(8)					(3)	(3)					(6)	(6)		
H_2N—			2924	2862				2934	2918	2862					2921	2860		
			(7)	(6)				(5)	(5)	(5)					(5)	(5)		
F—	2964	2924	2893	2862			2944	2911	2885	2854			2958	2930	2897	2868		
	(9)	(8)	(7)	(7)			(5)	(5)	(5)	(4)			(6)	(5)	(5)	(4)		
HS—	?	2941		2879				2960	2926	2866				2966	2934	2874		
		(9)		(8)				(5)	(7)	(7)				(2)	(3)	(2)		
Cl—	3007	2956	2927	2882			3000	2956	2926	2873			3000	2957	2932	2876		
	(6)	(9)	(9)	(8)			(2)	(5)	(4)	(4)			(6)	(9)	(8)	(8)		
Br—	3027	2954	2926	2880			3014	2962	2924	2871			3012	2954	2928	2860		
	(5)	(9)	(9)	(8)			(1)	(4)	(4)	(4)			(2)	(4)	(4)	(4)		
J—	3020	2951	2927	2875			3016	2962	2924	2871			3008	2948	2927	2860		
	(4)	(7)	(7)	(7)			(1)	(3)	(4)	(4)			(3)	(8)	(8)	(8)		
H_3C-O—			2925	2882	2835	?	2986	2948	2922	2883	2824	?			2918	2870	2826	2740
			(8)	(9)	(7)		(5)	(7)	(8)	(9)	(9)				(5)	(5)	(4)	(2)
H_3C-NH		2943		2858	2810				2931	2869	2843	2790			2926	2883	2850	2775
		(9)		(8)	(8)				(9)	(8)	(9)	(8)			(8)	(8)	(8)	(7)
$(H_3C)_2N$—	2972	2947		2872	2824	2792		2962	2933	2854	2813	2785		2964	2936	2857	2824	
	(7)	(8)		(6)	(6)	(7)		(7)	(9)	(8)	(9)	(9)		(5)	(6)	(5)	(6)	
O_2N—	?	2942		2891			?	2934	2916	2881			3018	2943		2874		
		(7)		(6)				(2)	(1)	(2)			(5)	(8)		(7)		

Tabelle 3. *Die OH-Valenzschwingungen 2-substituierter Äthanole X CH_2 CH_2 OH im cm^{-1} (LiF Prisma)*

X	Gas			CCl_4-Lösung ($5 \cdot 10^{-3}$ m)			Flüssig
	νOH (trans)	νOH (gauche)	b	νOH (trans)	νOH (gauche)	b	νOH (assoziiert)
H	3657 (8)		0	3635 (8)	—	0	3326 (8)
H_3C	3653 (8)		0	3635 (7)	—	0	3304 (7) — 22
HO	3666 (7)	3636 (8)	30	3636 (7)	3603 (6)	33	3312 (5) — 14
H_2N	3660 (5)	3560 (7)	100	3634 (4)	3513 (3)	121	3347 (9) + 21
F	3654 (8)	3638 (8)	16	Sh 3623 (7)	3608 (9)	15	3367 (8) + 41
HS	3658 (6)	3595 (5)	63	3625 (7)	3566 (5)	59	3366 (10) + 40
Cl	Sh 3658 (8)	3634 (9)	24	3625 (5)	3593 (7)	32	3357 (10) + 31
Br	3658 (7)	3613 (8)	45	3619 (7)	3581 (8)	38	3348 (10) + 22
J	3654 (6)	3588 (5)	66	3616 (7)	3570 (6)	46	3335 (10) + 9
H_3C-O	Sh 3654 (4)	3626 (6)	28	Sh 3626 (5)	3599 (8)	27	3396 (10) + 70
H_3C-NH	3660 (3)	3548 (6)	112	3629 (7)	3496 (7)	133	?
$(H_3C)_2N$	3654 (3)	3540 (9)	114	3632 (3)	3491 (6)	141	3382 (9) + 56
O_2N	Sh 3660 (5)	3620 (7)	40	Sh 3623 (6)	3608 (7)	15	3391 (9) + 65

sogenannten geschlossenen gauche-Konfiguration zu, bei der gemäß den Molekülmodellen der Abstand O—H...X ein Minimum, die intermolekulare Wechselwirkung somit ein Maximum sein dürfte. In Tab. 3 sind unsere Ergebnisse aufgeführt, die mit einem LiF-Prisma erhalten worden sind (Genauigkeit der Wellenzahlangaben $\pm$ 2 cm^{-1}).

Bei allen 2-substituierten Äthanolen — ausgenommen 2-Jod- und 2-Mercaptoäthanol — ist die relative Intensität der trans-Teilbande (νOH trans) geringer als die der gauche-Bande (νOH gauche). Daraus läßt sich schließen, daß die gauche-Konfiguration infolge der intermolekularen Wechselwirkung zwischen OH-Gruppe und Substituent X im allgemeinen energetisch gegenüber der trans-Form begünstigt ist, was durch quantitative Intensitätsmessungen noch nachgeprüft werden muß. Für das gasförmige 2-Chloräthanol liegt bereits eine solche Messung vor: Mizushima[5] fand auf spektroskopischem Weg, daß die trans-Konfiguration um 0,95 Kcal/Mol energiereicher als die gauche-Form ist.

Die Stabilität der Rotationsisomeren als Funktion der innermolekularen Wechselwirkung

In der Reihe der 2-Halogenäthanole ändern sich die Intensitätsverhältnisse an den beiden OH-Schlüsselbanden mit zunehmendem Radius des Halogensubstituenten (Abb. 1).

Mit steigendem Radius des Halogensubstituenten verringert sich der Energieunterschied zwischen der trans-Form und der stabileren gauche-Konfiguration. Im 2-Bromäthanol müßte die Energiedifferenz nahezu

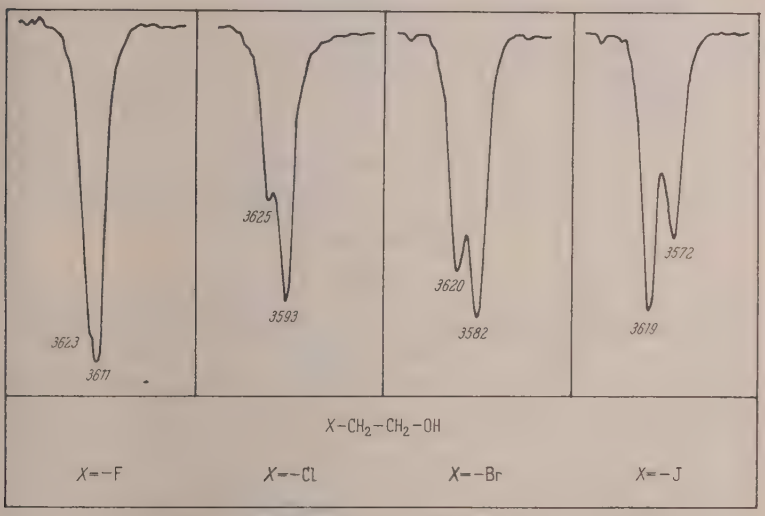


Abb. 1. Die OH-Valenzschwingung (νOH) der 2-Halogenäthanole (LiF-Prisma; $\sim 10^{-3}$ m CCl_4-Lösung, $d = 5$ cm)

Null sein, während im 2-Jodäthanol das trans-Isomere bereits stabiler sein dürfte als die gauche-Form. Wahrscheinlich treten bei der Größe des Substituenten Jod bereits elektrostatische Abstoßungspotentiale auf, die eine maximale Annäherung der beiden funktionellen Gruppen in der geschlossenen gauche-Form zu verhindern suchen.

Aus Abb. 2 ergibt sich, daß im Äthandiol-1,2 sowie im 2-Methoxy- und 2-Mercaptoäthanol ähnliche Verhältnisse vorliegen wie bei den Halogenäthanolen.

Rein qualitativ folgt aus dem Verhältnis der relativen Intensitäten der OH-Teilbanden, daß im Äthandiol-1,2 und im 2-Mercaptoäthanol die trans-Formen energetisch begünstigt sind, während im 2-Methoxyäthanol die gauche-Konfiguration das stabilste Isomere darstellt. Wir neigen zu der Ansicht, daß die innermolekulare Wechselwirkung bei den drei letztgenannten Substanzen und bei den Halogenäthanolen elektrostatischer

Natur ist und nicht durch innermolekulare Wasserstoffbrücken zustandekommt. Gegen das Vorliegen innerer H-Brücken spricht:

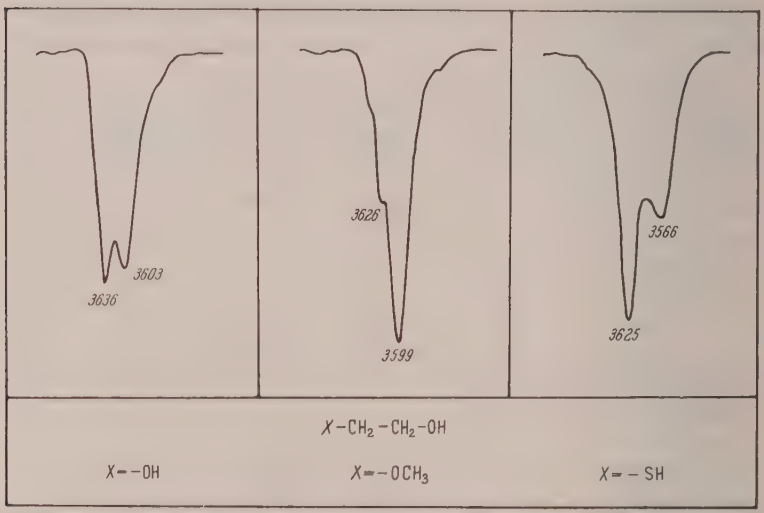


Abb. 2. Die OH-Valenzschwingung (νOH) weiterer substituierter Äthanole ($\sim 5 \cdot 10^{-3}$m CCl_4-Lösung; LiF-Prisma; $d = 5$ cm)

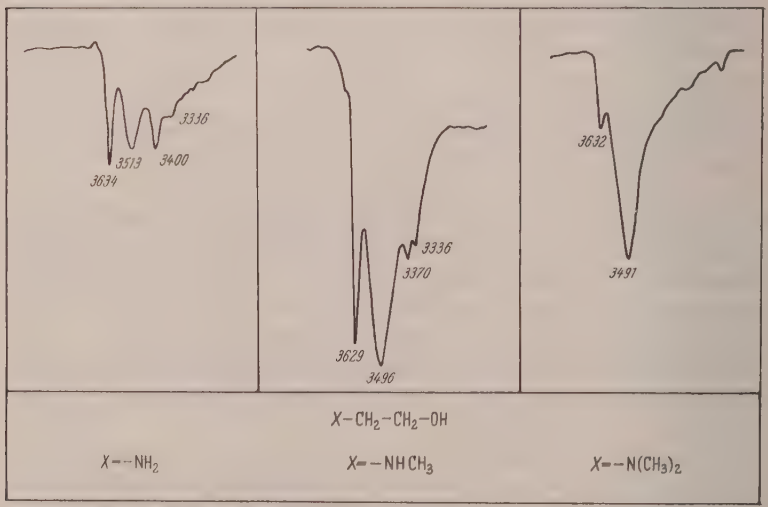


Abb. 3. Die OH-Valenzschwingung von Aminoäthanolen (CCl_4-Lösung; LiF-Prisma; $d = 5$ cm)

1. die hohe Wellenzahl der νOH (gauche), die bei den eben erwähnten Substanzen durchweg größer als 3570 cm^{-1} ist;

2. die Tatsache, daß z. B. 2-Mercaptoäthanol (νOH gauche 3566 cm^{-1}) auf Grund seiner kleineren Wellenzahl eine stärkere innermolekulare H-Brücke bilden müßte als Äthandiol-1,2 (νOH gauche 3603 cm^{-1}).

Im Gegensatz hierzu darf man beim 2-Aminoäthanol und seinen N-methylierten Derivaten annehmen, daß die gauche-Form durch eine starke innermolekulare Wasserstoffbrücke (νOH gauche 3490—3510 cm^{-1}) gegenüber dem trans-Isomeren energetisch begünstigt ist. Abb. 3 gibt diese Verhältnisse wieder:

Im 2-Nitroäthanol ist dagegen die gauche-Form das stabilere Isomere (νOH gauche 3608 cm^{-1}), das hier offenbar ähnlich wie bei den Halogenäthanolen durch eine innermolekulare Wechselwirkung elektrostatischer Natur begünstigt wird. 2-Nitroäthanol verhält sich also keineswegs analog dem o-Nitrophenol, das bekanntlich eine starke, mesomeriestabilisierte innermolekulare Wasserstoffbrücke aufweist. Im Einklang mit unseren früheren Ergebnissen[3a] zeigt sich auch hier, daß die Nitrogruppe nur ein schwacher Protonacceptor ist.

Experimentelles

1. Darstellung und Reinigung der Substanzen

Sämtliche Äthanolderivate wurden jeweils über frisch geglühtem Na_2SO_4 getrocknet und anschließend durch fraktionierte Destillation gereinigt.

2-Mercaptoäthanol wurde nach einer Vorschrift von Rosen u. Reid[5] durch Umsetzen einer H_2S-gesättigten Schmelze von $Na_2S \cdot 9H_2O$ mit 2-Chloräthanol dargestellt. Anschließend wurde mit der vorgeschriebenen Menge Eisessig versetzt, ausgeäthert und fraktioniert: KP_{18} 58° C. Das auf diese Weise gewonnene Mercaptoäthanol enthält noch etwa 5% CH_3COOH, wie sich aus dem IR-Spektrum ergibt. Schüttelt man dagegen den Ätherextrakt kurz über festem KOH, so erhält man die reine Substanz, KP_{18} 63° C.

2-Jodäthanol wurde durch Umsetzen von KJ mit 2-Chloräthanol in trockenem Aceton nach Wieland[10] dargestellt; KP_{15} 70—71° C.

2-Nitroäthanol wurde gleichfalls nach Wieland[10] aus 2-Jodäthanol und $AgNO_2$ in absolut ätherischer Lösung dargestellt; KP_{13} 105—106° C.

2. Spektren

Für die Aufnahme der IR-Spektren von 1—25 μ standen uns zwei selbstregistrierende Doppelstrahl-Prismenspektrometer der Firmen Perkin-Elmer und Leitz, ausgerüstet mit LiF-, NaCl- und KBr-Prismen, zur Verfügung. Die Wellenzahlen im Bereich des LiF-Prismas sind auf $\pm$ 2 cm^{-1} genau. Als Lösungsmittel im 3 μ-Gebiet wurde CCl_4 verwendet, das in einer von Schupp u. Mecke[9] angegebenen Umlauf-Destillationsapparatur über P_2O_5 getrocknet wurde.

Zusammenfassung

Bei den 2-substituierten Äthanolen der allgemeinen Form $X—CH_2—CH_2—OH$ konnten von den fünf zu erwartenden Rotationsisomeren IR-spektroskopisch nur zwei, die all-trans-Form und die geschlossene gauche-Form nachgewiesen werden. Sofern man im gasförmigen oder flüssigen Aggregatzustand bzw. in Lösung untersucht, stehen

beide Konfigurationen miteinander im thermodynamischen Gleichgewicht. Als Schlüsselbanden zur Unterscheidung der beiden Rotationsisomeren sind die zwei Teilbanden der OH-Valenzschwingung (νOH trans und νOH gauche) herangezogen worden. Das Verhältnis ihrer relativen Intensitäten erlaubt qualitative Rückschlüsse auf die Stabilität der beiden Gleichgewichtspartner und auf die Lage des Gleichgewichts selbst.

Literatur

[1] Barrow, G. M.: J. chem. Physics **20**, 1739 (1952). — [2] Funck, E.: Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. **62**, 901 (1958). — [3] Kohlrausch, K. W. F.: Z. physik. Chem. B **18**, 61 (1932). — [3a] Lüttke, W., und R. Mecke, Z. Elektrochem. **53**, 241 (1949); Z. physik. Chemie **196**, 56 (1950). — [3b] Mecke, R., u. G. Rossmy, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chemie **59**, 866 (1955). — [4] Mizushima, S.: Structure of Molecules and Internal Rotation, Academic Press Inc. Publishers, New York, 1954. — [5] Mizushima u. Mitarb.: J. physic. Chem. **56**, 324 (1952). — [6] Mizushima, S. u. Mitarb.: Physik. Z. **35**, 905 (1934). — [7] Neu, J. T., u. W. D. Gwinn: J. chem. Physics **18**, 1642 (1950). — [8] Rosen, R., u. E. E. Reid: J. Amer. chem. Soc. **44**, 634 (1922). — [9] Schupp, R. L., u. R. Mecke: Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. **52**, 59 (1948). — [10] Wieland, H., u. E. Sakellarios: Ber. dtsch.-chem. Ges. **53**, 207 (1920).

Prof. Dr. R. Mecke, Freiburg i. Br., Hebelstr. 38

Institut für physikalische Chemie der Universität Freiburg i. Br.

Infrarotspektroskopische Untersuchungen an Einschlußverbindungen des Harnstoffs und Thioharnstoffs

Von

R. Mecke und **W. Kutzelnigg**

Mit 3 Textabbildungen

(Eingegangen am 28. April 1959)

Im Rahmen einer Arbeit, in der wir uns mit der eindeutigen Zuordnung der Normalschwingungen des Harnstoffs zu den IR-aktiven Schwingungsklassen[2] beschäftigten, insbesondere mit der Unterscheidung von B_1- und B_2-Schwingungen, untersuchten wir auch das IR-Spektrum einer Harnstoff-Einschlußverbindung, die im Zusammenhang unserer Fragestellung als eine zweite Modifikation des Harnstoffs mit anderer Anordnung der Harnstoffmoleküle in der Elementarzelle aufgefaßt werden kann. Die IR-Spektren der beiden Modifikationen lassen sich im Zusammenhang mit der Kristallstruktur vollständig deuten. Darüber soll an anderer Stelle berichtet werden. Wir wollen uns hier mit einem mehr qualitativen Vergleich der Spektren begnügen und insbesondere die analytischen Anwendungen herausstellen.

Vergleicht man die Kristallstrukturen von Harnstoff[7] und einer Harnstoff-Paraffin-Einschlußverbindung[6], so fällt unter anderem auf, daß die Längen der Wasserstoffbrücken in der Einschlußverbindung kürzer sind (2,93 und 3,04 Å vgl. mit 2,99 und 3.03 Å) ferner sind die Atomabstände innerhalb des Harnstoffmoleküls etwas verändert. Das Kristallgitter der Harnstoff-Einschlußverbindungen ist, wie bereits SCHLENK[4] in seiner grundlegenden Arbeit über diese neue Verbindungsklasse feststellte, unabhängig davon, welche Verbindung eingeschlossen wurde. Alle bisherigen Beobachtungen, ebenso wie unsere spektroskopischen Befunde sprechen dafür, daß keine merklichen Wirt/Einschluß-Wechselwirkungen vorhanden sind, daß vielmehr die intermolekularen Kräfte zwischen den Harnstoffmolekülen für den Bau des Gitters verantwortlich sind und daß die eingeschlossenen n-Paraffine oder n-Paraffinderivate nur als Füllstoff anzusehen sind. Der Abstand Wirt/Gast ist nie kleiner als ein normaler Van der Waals-Abstand[6]. Zwar ist das Einschlußgitter mit leeren Hohlräumen nicht stabil — vielmehr bildet sich beim Entfernen des Einschlusses spontan das tetragonale Gitter des gewöhnlichen Harnstoffs zurück, was aus energetischen Gründen verständlich ist[4] — dennoch kann man das Gitter der Harnstoff-Einschlußverbindungen mit gutem Recht als zweite Modifikation des Harnstoffs auffassen. Entsprechend geht man nicht fehl, wenn man Unterschiede in den Spektren erwartet, die denen von „echten" polymorphen Modifikationen entsprechen (vgl.[3]).

Auf Abb. 1 finden wir die IR-Spektren von Harnstoff, n-Eikosan und der Harnstoff-n-Eikosan-Einschlußverbindung.

Als erstes fällt auf, daß die Banden des eingeschlossenen Paraffins nur andeutungsweise zu erkennen sind. Man findet eigentlich nur die ν-CH-Banden bei 3,5 μ. Das ist nicht weiter verwunderlich, wenn man bedenkt, daß etwa 15 n-Harnstoffmoleküle auf 1 Eikosanmolekül kommen und daß der Harnstoff als stark polare Substanz ohnehin stärker absorbiert.

Das Harnstoffspektrum ist in der Einschlußverbindung allerdings etwas verändert, und zwar ist diese Veränderung in weiten Grenzen unabhängig davon, welche Substanz eingeschlossen worden ist. Dies ist an einer Reihe von Kohlenwasserstoffen, Alkoholen, Ketonen, Säuren, Estern, Halogenkohlenwasserstoffen und Nitrilen nachgewiesen worden. Einige wenige Einschlußverbindungen zeigen hingegen ein verändertes Harnstoffspektrum, aber auch in diesen Fällen, die weiter unten besprochen werden, spricht nichts für eine stärkere Wirt/Gast-Wechselwirkung. Die Unterschiede in den Spektren der beiden Harnstoffmodifikationen sind im wesentlichen folgende:

1. Die νNH_2-Frequenzen im 3 μ-Gebiet sind bei der Einschlußverbindung deutlich verbreitert und nach längeren Wellen verschoben. Das steht durchaus im Einklang damit, daß die Wasserstoffbrückenlängen kürzer als im gewöhnlichen Harnstoff sind (vgl. hierzu [1,8]).

2. Die γNH_2-Frequenz verschiebt sich von 530 cm^{-1} beim Harnstoff nach 610 cm^{-1} bei der Einschlußverbindung und wird dabei deutlich schärfer; auch das ist verständlich, da infolge der stärkeren Wasserstoff-Brückenbindung der Bewegung des Wasserstoffs aus der O. . .HN-Richtung heraus ein größerer Widerstand entgegengesetzt wird.

3. Im 6 μ-Gebiet finden wir beim tetragonalen Harnstoff 3 Banden, genausoviele, wie für das einzelne Molekül zu erwarten sind — bei der

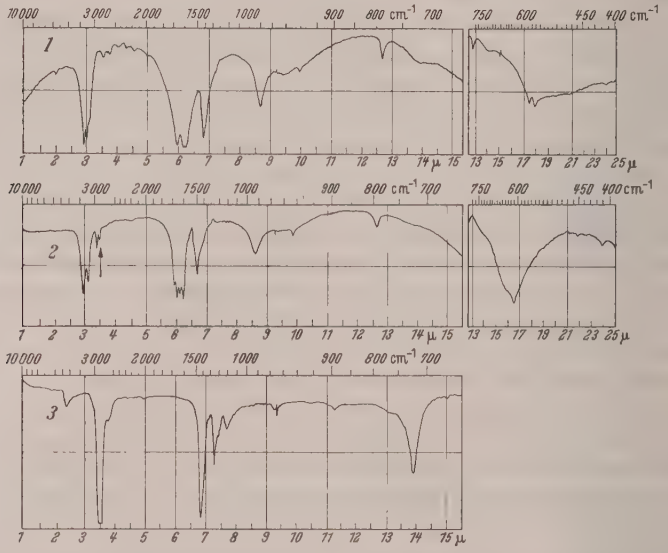


Abb. 1. IR-Spektren von Harnstoff (fest in KBr) *1*, n-Eikosan (fl.) *3* und der Harnstoff-n-Eikosan-Einschlußverbindung (fest in KBr) *2*. ↓ Banden der eingeschlossenen Komponente

Einschlußverbindung sind jedoch 4 deutlich getrennte und recht scharfe Banden zu erkennen, von denen sich nach Untersuchung einer orientierten Schicht im polarisierten IR sogar herausstellt, daß es 5 diskrete Banden sind[2]. Mindestens 2 Banden des Harnstoffmoleküls sind also auf Grund von Kristallkräften aufgespalten.

4. Die Bande, die im Harnstoff bei 1466 cm^{-1} liegt, findet sich in der Einschlußverbindung bei 1488 cm^{-1}. Da beide Banden zudem recht scharf sind, eignen sie sich sehr gut als Schlüsselbanden zum Nachweis einer Einschlußverbindung neben gewöhnlichen Harnstoff und umgekehrt. An Hand dieser Schlüsselbanden kann man beispielsweise die Kinetik der Bildung oder auch der Zersetzung einer Einschlußverbindung verfolgen. Wir stellten so z. B. fest, daß beim Verreiben von Harnstoff (und auch von Thioharnstoff) mit Nujol auch nach 12 Std keine Spur einer Einschlußverbindung gebildet wurde.

Zur Darstellung der Einschlußverbindungen ist alles Wesentliche bei SCHLENK[4] zu finden; wir versetzten entweder gesättigte Harnstofflösungen in Methanol oder Butanol mit der Einschlußkomponente bzw. ihrer gesättigten Lösung oder wir kristallisierten den Harnstoff aus der Einschlußkomponente um.

Um sicher zu sein, daß bei der Präparation für die IR-Aufnahmen keine Umsetzungen vor sich gehen, sollte man die IR-Spektren von den pulverförmigen Einschlußverbindungen ohne Einbettungsmittel aufnehmen[1], allerdings sind solche Spektren wegen der starken Streuung recht unerfreulich. Es zeigt sich aber, daß die KBr-Preßtechnik, jedenfalls bei denjenigen Einschlußverbindungen, die an der Luft weitgehend stabil sind, bedenkenlos angewandt werden kann. Etwas weniger günstig sind Nujolpasten, da Nujol, wie wir öfters beobachtet haben, die eingeschlossene Komponente herauslösen kann und zwar bei solchen Einschlußverbindungen, die auch an der Luft wenig stabil sind. Man erkennt dies daran, daß Banden des normalen Harnstoffs auftreten. Ähnlich verhält sich Dekalin als Einbettungsmittel. Die beste Methode, die Spektren wenig stabiler Addukte aufzunehmen, besteht darin, daß man sie in einem Überschuß der eingeschlossenen Komponenten suspendiert. Wir haben so z. B. das Spektrum der Einschlußverbindung des Acetons erhalten, die an der Luft eine Halbwertszeit von nur 4 min hat[4].

Bereits SCHLENK[4] fand, daß einige wenige Einschlußverbindungen Röntgeninterferenzen gaben, die von denen des Normaltyps abwichen, wie z. B. die Einschlußverbindung des 1,6-Dibromhexans. Ferner sind Verbindungen bekannt geworden, von denen man erwarten könnte, daß sie Harnstoff-Einschlußverbindungen bildeten, die aber stattdessen mit Harnstoff zu echten Molekülverbindungen zusammentraten, die in ganzzahligen stöchiometrischen Verhältnissen zusammengesetzt waren. — Hierzu gehört das Adipinsäuredinitril, das eine Molekülverbindung 1:1 bildet. In allen Fällen, in denen SCHLENK eine vom Normaltyp abweichende Struktur gefunden hat, haben wir auch von diesem abweichende Spektren beobachtet. Vergleicht man etwa die Einschlußverbindung des Korksäuredinitrils (Abb. 2, unten) mit der des n-Eikosans (Abb. 1, Mitte), so fällt die grundsätzliche Ähnlichkeit der Spektren auf, ein deutlicher Unterschied ist nur im 6 μ-Gebiet zu erkennen, in dem die Korksäuredinitrileinschlußverbindung nur 3 Banden im Gegensatz zu 4 Banden beim Normaltyp zeigt. Im Gegensatz dazu bietet das IR-Spektrum der echten Molekülverbindung Harnstoff-Adipinsäuredinitril (1:1) ein völlig anderes Bild. (Abb. 2, oben). Es ist also nicht nur sehr leicht möglich, eine Molekülverbindung von einer Einschlußverbindung, sondern auch Einschlußverbindungen verschiedener Struktur spektroskopisch zu unterscheiden. Die Spektren unterscheiden sich hierbei im wesentlichen im 6 μ-Gebiet.

Wir suchten an Hand von einigen homologen Reihen der Frage nachzugehen, unter welchen Bedingungen abweichende Strukturen auftraten.

Die Aceton-Einschlußverbindung gibt ein vom Normaltyp abweichendes Spektrum, dessen allgemeiner Charakter aber dem der übrigen Einschlußverbindungen sehr ähnlich ist. Die Einschlußverbindungen der höheren Ketone zeigen hingegen das Spektrum des Normaltyps.

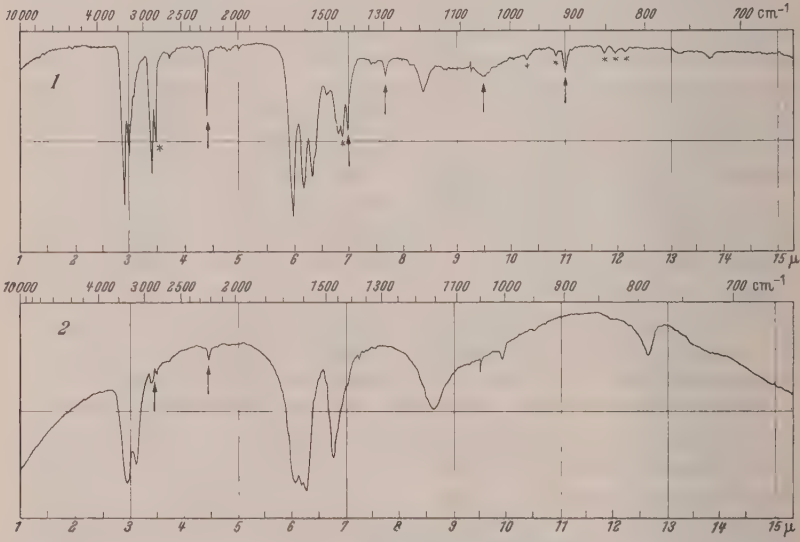


Abb. 2. IR-Spektren der Molekülverbindung Harnstoff-Adipinsäuredinitril (1:1) (Paste in Decalin) *1* und der Harnstoff-Korksäuredinitril-Einschlußverbindung (fest in KBr) *2*. * Banden des Einbettungsmittels; ↓ Banden der eingeschlossenen Komponente

Alle zur Bildung von Einschlußverbindungen befähigten α-ω-Dibrom-Paraffine mit Ausnahme des 1,6-Dibromhexans geben ein Spektrum vom Normaltyp. Wir haben von der 1,6-Dibromhexan-Einschlußverbindung zwei Modifikationen erhalten, von denen die instabile im Aussehen (Nadeln) und im Spektrum den normalen hexagonalen Einschlußverbindungen entspricht, während die stabile Modifikation in schönen rhombischen sargdeckelartigen Kristallen erhalten werden kann, die ein abweichendes IR-Spektrum ergeben, das allerdings dem des Normaltyps recht ähnlich ist. Vermutlich existieren bei der Einschlußverbindung des 1,4-Dichlorbutans in ähnlicher Weise zwei Modifikationen.

Ein schönes Beispiel für die Konkurrenz zwischen der Bildung von Einschlußverbindungen und echten Molekülverbindungen liefert die homologe Reihe der α,ω-Dinitrile. Adipinsäuredinitril (Abb. 2) bildet eine Molekülverbindung 1:1, ebenso das Pimelinsäuredinitril, die Spektren

der beiden Addukte sind praktisch gleich. Korksäuredinitril hingegen gibt mit Harnstoff überaus leicht eine Einschlußverbindung, allerdings von abweichender Struktur. Vom Acelainsäuredinitril erhält man, wenn auch weniger leicht, eine Einschlußverbindung, die dem allgemeinen Typ angehört. Eine solche haben wir auch vom Sebacinsäuredinitril erzielt. Diese wandelt sich aber bei Berührung mit ihrer Mutterlauge rasch in hexagonale Blättchen um, deren Spektrum auf das Vorliegen einer Molekülverbindung schließen läßt, die aber sicher anders als die des Adipinsäuredinitrils zusammengesetzt ist.

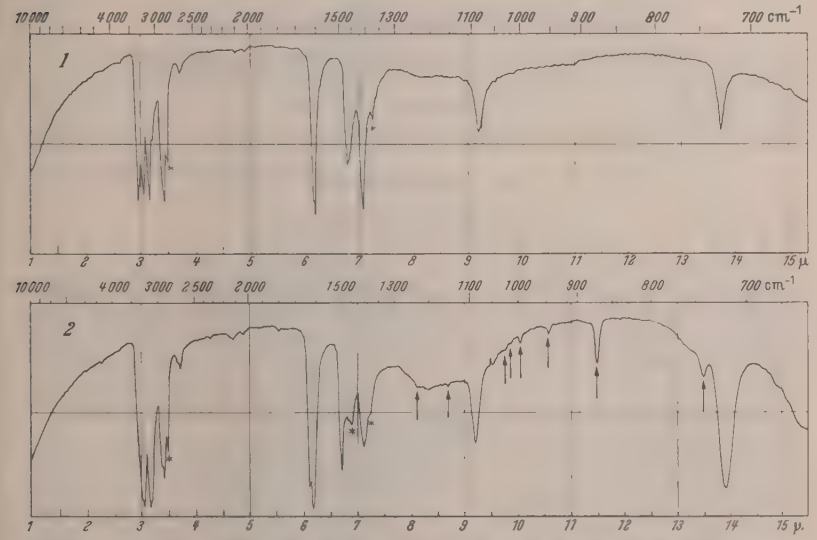


Abb. 3. IR-Spektren von Thioharnstoff (in Nujol) *1* und der Thioharnstoff-2,3-Dimethylnaphthalin-Einschlußverbindung (in Nujol) *2*. * Banden des Einbettungsmittels; ↓ Banden der eingeschlossenen Komponente

Für die Einschlußverbindungen des Thioharnstoffs gilt in den Grundzügen dasgleiche (vgl. auch [5]). Die Spektren von Thioharnstoff und einer typischen Einschlußverbindung sind in Abb. 3 gegenübergestellt. Bei den Thioharnstoff-Einschlußverbindungen finden wir keine Abweichungen vom Normaltyp. Als Beispiel für diesen haben wir die Einschlußverbindungen von 2,3-Dimethylnaphthalin, Decalin und Chloroform in Thioharnstoff untersucht.

Literatur

[1] Illuminati, G., G. Grassini u. M. Scrocco: Rend. Accad. Linc. VIII, **24**, 435 (1958). — [2] Kutzelnigg, W.: Diplomarbeit Freiburg, April 1958. — [3] Nonnenmacher, G., u. R. Mecke: diese Z. **170**, 127–131 (1959). — [4] Schlenk, W., jr.: Liebigs

Ann. Chem. **565**, 204 (1949). — [5] Schrader, B., F. Nerdel u. G. Kresze: diese Z. **170**, 43 (1959). — [6] Smith, A. E.: Acta Crystallogr. (Kopenhagen) **5**, 224 (1952). — [7] Vaughan, Ph., u. J. Donohue: Acta Crystallogr. (Kopenhagen) **5**, 530 (1952). — [8] Verriyn-Stuart, A. A.: Recueil Trav. chim. Pays-Bas **75**, 906 (1956).

Prof. Dr. R. Mecke, Freiburg i. Br., Hebelstr. 38

Aus dem Institut für Physikalische Chemie, Freiburg i. Br.

Vergleichende Intensitätsmessungen an disubstituierten Benzolderivaten im Infraroten

Von
R. Mecke und B. Starck

Mit 2 Textabbildungen

(Eingegangen am 5. Mai 1959)

In den letzten Jahren sind von uns systematische Intensitätsmessungen infraroter Absorptionsbanden durchgeführt worden, unter anderem von gesättigten und ungesättigten Ketonen[1,2], ferner von mono-[4] und disubstituierten[5] Benzolderivaten, über die an anderer Stelle ausführlich berichtet werden wird. Hier sei kurz auf einige analytische Gesichtspunkte der Auswertung derartiger Messungen eingegangen.

Bei Intensitätsmessungen zur Erfassung der Konzentrationen eines Zwei- oder Mehrkomponentensystems geht man im allgemeinen von der *Maximalextinktion* einer Bande als molarem Extinktionskoeffizienten einer oder mehrerer Komponenten aus. Diese Größe ist aber keineswegs eine molekulare Eigenschaft des Stoffes, sondern abhängig von vielen äußeren Einflüssen, so z. B. von dem Aggregatzustand, dem Lösungsmittel, dem Auflösungsvermögen und der Registriergeschwindigkeit des Spektralphotometers usw. So ist es denn auch nicht verwunderlich, wenn man hier in der Literatur recht unterschiedliche Werte findet.

Ist man aber an vergleichbaren Molekülkonstanten interessiert, so müssen sogenannte „absolute" Intensitätsmessungen durchgeführt werden, d. h. man muß den *integralen* Extinktionskoeffizienten $\int \varepsilon \, dx$ ermitteln, wobei es zunächst gleichgültig ist, ob dabei über die Wellenlänge $d\lambda$, die Frequenz $d\nu$ oder irgendeine andere Variable integriert wird. Um aus der Beobachtungskurve, die in der Regel in der Form einer Durchlässigkeitskurve $I_d \; I_0$ vorliegt, zu diesem Integralwert zu gelangen, wurden von verschiedenen Autoren, unter anderem von Ramsay[3] drei Verfahren entwickelt, die im folgenden mit A, B und C bezeichnet seien.

Alle drei gehen zunächst von der Voraussetzung aus, daß es sich um eine isolierte Bande mit dem idealen Extinktionsverlauf einer Lorentz-Funktion

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_{max}}{1 + x^2} \tag{1}$$

handelt, wobei der Nichtidealfall die Anwendung von Korrekturen erfordert.

Methode A ist die relativ schnellste Art, indem man die Maximalextinktion

$$\varepsilon_{max} = -\frac{1}{c\,l} \ln D \,[\mathrm{cm^2/Mol}] \tag{2}$$

(c = Molekularkonzentration, l = Schichtdicke, D = prozentuale Durchlässigkeit I_d/I_0) und die Halbwertsbreite $\Delta x_{1/2}$ (Frequenz oder Wellenlänge, je nachdem das Photometer wellenlängen- oder wellenzahllinear registriert) bestimmt:

$$A = \int \varepsilon_x dx = K\, \varepsilon_{max} \Delta x_{1/2}. \tag{3}$$

Der Faktor K ist im Idealfall $\pi/2$. Für mangelndes Auflösungsvermögen des Spektralapparates hat RAMSAY[3] die K-Werte als Funktion der spektralen Spaltbreite berechnet. Für stark unsymmetrischen Bandenverlauf oder bei Bandenkomplexen ist die Methode nicht mehr anwendbar.

Methode B ist ein Extrapolationsverfahren auf die Schichtdicke bzw. die Konzentration null. Sie setzt aber die Umzeichnung der Durchlässigkeitskurve D in Extinktionskoeffizienten ε voraus. Sie ist daher beim augenblicklichen Stand der Apparatetechnik etwas umständlich. Trägt man die Integralwerte $\int \varepsilon\, dx$ als Funktion der Extinktion $-\ln D$ auf, so erhält man in der Regel eine nur schwach gegen die Horizontale geneigte Extrapolationsgerade, so daß man mit wenigen Meßpunkten (etwa vier bis fünf) auskommt. Wir haben derartige Messungen mit einem mechanischen Integrator durchgeführt, der mit einem Perkin-Elmer Spektrometer Mod. 21 direkt gekoppelt war, wobei zwar das Umzeichnen wegfiel, die Eichung des Integrators aber gewisse Schwierigkeiten machte.

Methode C ist ebenfalls ein Extrapolationsverfahren auf Absorption null, das aber den Reziprokwert der integralen *Absorption*

$$C = \int (1 - D)\, dx \tag{4}$$

als Variable benutzt, so daß das Umrechnen bzw. Umzeichnen in Extinktionswerte entfällt und direkt von der Registrierkurve ausgegangen werden kann. Trägt man diesen Integralwert reziprok als Funktion der

maximalen Extinktion auf, so erhält man für den Idealfall der Absorptionskurve praktisch eine Gerade mit dem Steigungsmaß 0,25 (Abb. 1)

$$cl/C = (1/\int \varepsilon dx)\,(1 - 0{,}25 \ln D_{\max}). \tag{5}$$

Der Extrapolationsverlauf ist somit gegenüber Methode B steiler und beim Abweichen* vom Idealfall ist der Grenzwert daher etwas unsicherer, so daß man mehrere Meßpunkte (etwa sechs bis acht) benötigt. Dafür verläuft die Extrapolation aber über einen großen Bereich linear. In Tab. 1 sind einige Beispiele von Meßergebnissen nach diesen drei Verfahren angegeben.

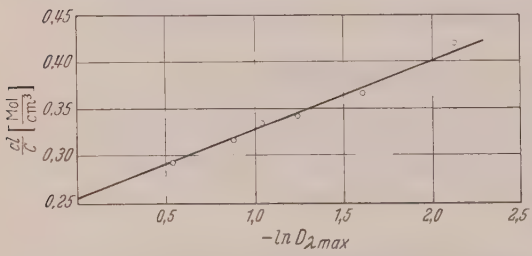


Abb. 1. Extrapolationsgerade nach Methode C für die Bande des m-Xylols bei 689 cm^{-1}.
1/C = 0,256 Mol/cm^3 → C = 3,90cm^3/Mol

Die Spalten 3 und 4 enthalten die Mittelwerte der gemessenen Halbwertsbreite und des molaren Extinktionskoeffizienten, Spalte 5 die Variation des K-Wertes für die verschiedenen Meßwerte, die Spalten 6—8 den integralen Extinktionskoeffizienten nach den Verfahren A, B und C, Spalte 9 das Steigungsmaß der Extrapolationsgeraden nach Methode C.

Die meisten Auswertungen haben wir nach Methode C vorgenommen, da sie uns als die einfachste und von Korrekturen** am wenigsten beeinflußte erscheint, so daß sie auch bei Bandenkomplexen noch anwendbar bleibt. Tab. 3 bringt einige Meßergebnisse von para-, meta- und ortho-substituierten Benzolderivaten, und zwar wurden die starken als Schlüsselbanden recht geeigneten Absorptionen bei 700—850 cm^{-1} gewählt, an die andere Messungen später angeschlossen werden können. Eine Überprüfung und Wiederholung dieser Messungen mit anderen Geräten, anderen Methoden und an weiteren Derivaten wäre daher sehr zweckdienlich. Es handelt sich hierbei um sogenannte γ-Banden, deren Schwingungsmoment senkrecht zur Benzolebene liegt, und die in allen Benzolderivaten leicht identifizierbar sind.

Die Frage nach der zweckmäßigen Integrationsvariablen und dem Intensitätsmaß sei im folgenden kurz behandelt.

Die Lorentzkurve der klassischen Dispersionstheorie verwendet als Integrationsvariable des Integrals $\int \frac{dx}{1+x^2} = \operatorname{arctang} x$ den Wert

* Für eine rechteckige Absorptionsbande wäre das Steigungsmaß 0,5 für eine Dreiecksform 0,17, im allgemeinen $< 0{,}5$.

** Wegen der anzubringenden Korrekturen siehe D. A. Ramsay[3].

$x = \frac{\lambda_o}{\Delta\lambda^1/_2}\left(\frac{\lambda}{\lambda_o} - \frac{\nu}{\nu_o}\right)$ (λ_o; ν_o Eigenwerte der Schwingung). Man hätte daher sowohl über $d\lambda$ als auch (in entgegengesetzter Richtung) über $d\nu$ zu integrieren und beide Ergebnisse zu mitteln. Die Rechnung zeigt aber,

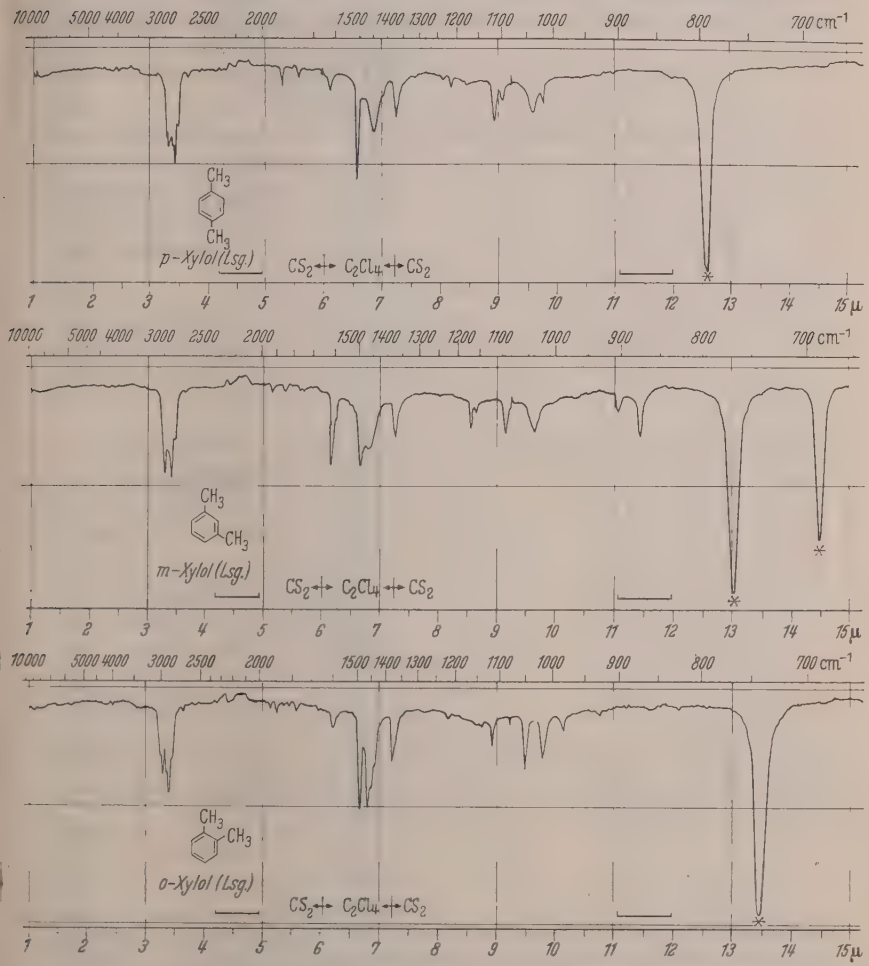


Abb. 2. Spektrogramme des para-, meta- und ortho-Xylols aufgenommen mit dem Perkin-Elmer-Spektrometer Mod. 21, NaCl Prisma

daß sich bei beiden Integrationen unabhängig von der Bandenbreite der gleiche Wert ergibt, es genügt daher eine Integration. Man wählt am zweckmäßigsten die Integration über $d\lambda$, da dann der Integralwert ein Raummaß in cm^3/Mol darstellt, das mit dem sogenannten Infrarotanteil

der Molrefraktion in enger Beziehung steht (siehe unten). Bei starken Absorptionsbanden hat dieses Intensitätsmaß zudem die bequeme Größenordnung 1—10 cm³/Mol.

Physikalisch betrachtet am einwandfreiesten und unabhängig von irgend einer Modellvorstellung ist die logarithmische Integration

Tabelle 1. *Vergleich der Verfahren A, B und C an Integralextinktionskoeffizienten von γ_{CH}-Schwingungen des p-, m- und o-Xylols*
(Spektrogramme siehe Abb. 2)

Substanz	ν_{max} [cm^{-1}]	Methode A				Methode B	Methode C	
		$\overline{\Delta\lambda^{1}/_{2}}$ [μ]	$\overline{\varepsilon_{max}}$ [cm²/Mol]	K	$A\lambda$ [cm²/Mol]	$A\lambda$ [cm²/Mol]	$A\lambda$ [cm²/Mol]	Steigung
1	2	3	4	5	6	7	8	9
p-Xylol .	794	0,094	847	1,50—1,56	12,2	12,4	—	—
m-Xylol	689	0,093	263	1,40—1,56	3,59	3,53	3,90	0,25
	767	0,088	731	1,48—1,57	9,56	9,56	9,20	0,10
o-Xylol .	741	0,085	1157	1,48—1,57	15,0	14,7	15,2	0,28

Tabelle 2. *Integralextinktionskoeffizienten der intensivsten γ_{CH}-Schwingung des para-, meta- und ortho-Xylols in verschiedenen Intensitätsmaßen*

	Xylol			
	para 794 cm^{-1}	meta 767 cm^{-1}	ortho 741 cm^{-1}	
MR	0,61	0,48	0,75	cm³/Mol
$q \cdot N_L$	980	740	1120	cm²/Mol
τ	0,17	0,24	0,18	sec
B_{os}	$7{,}29 \cdot 10^{16}$	$5{,}51 \cdot 10^{16}$	$8{,}36 \cdot 10^{16}$	cm/g
μ_{os}	0,20	0,17	0,21	D(10^{-18} e.s.E)

$d \ln \varkappa = d\lambda\ \lambda \quad d\nu\ \nu$. Dieses Intensitätsmaß $\int \varepsilon \frac{d\lambda}{\lambda}$ hat die Bedeutung eines Wirkungsquerschnittes cm² Mol und ist zurückführbar (siehe unten) auf die Grundgleichung der Absorption

$$\frac{dE}{dt} = q \cdot I = \nu\alpha\,\mathfrak{E}^2 \tag{6}$$

in der $dE\ dt$ die vom Molekül in der Zeiteinheit absorbierte Schwingungsenergie. I die in der gleichen Zeiteinheit je cm² Fläche auffallende Strahlenenergie bedeutet, α die Polarisierbarkeit der Teilchen, $\mathfrak{E}$ die elektrische Feldstärke der Strahlung ist. Dieses Intensitätsmaß liegt bei starken IR-Banden in der Größenordnung 1000—5000 cm² Mol.

Beide Intensitätsgrößen sind dann noch mit einem Faktor zu multiplizieren, der analog zur Molrefraktion den Einfluß des inneren Feldes der Umgebung berücksichtigt: $3\,\bar{n}\ (\bar{n}^2 - 2)$ ($\bar{n}$ = mittlerer Brechungsexponent

des Mediums). Dieser Faktor ist aber von eins wenig verschieden, da er bei $n = 1{,}41$ ein flaches Maximum mit dem Wert 1,06 durchläuft und bei den Werten $n = 1$ (Gas) und $n = 2$ den Wert 1 annimmt. Er kann im allgemeinen daher vernachlässigt werden. Diese zwei Meßgrößen

$$A_\lambda = \frac{3\bar{n}}{\bar{n}^2+2} \int \varepsilon_\lambda \, d\lambda \quad [\mathrm{cm^3/Mol}] \tag{7}$$

$$Q = \frac{3\bar{n}}{\bar{n}^2+2} \int \varepsilon_\lambda \frac{d\lambda}{\bar{\lambda}} \quad [\mathrm{cm^2/Mol}] \tag{8}$$

(mit hinreichender Genauigkeit gilt $Q = A_\lambda/\lambda_0$, Wellenlänge der Maximalextinktion) sind dann die Ausgangswerte zur Berechnung der folgenden Molekülgrößen, die wahlweise als *absolutes* Intensitätsmaß verwendet werden können.

1. Zunächst gestatten derartige Intensitätsmessungen, den sogenannten IR-Anteil der Molrefraktion des Moleküls zu ermitteln, definiert durch die Atomkernpolarisierbarkeit α_K der betreffenden Eigenschwingung

$$(4\pi\alpha_K/3)N_L \quad (1/2\pi^2)A_\lambda = 0{,}05\, A_\lambda \quad [\mathrm{cm^3/Mol}]. \tag{9}$$

Tabelle 3. *Integralextinktionswerte einiger Schlüsselbanden von para-, meta- und ortho-disubstituierten Benzolderivaten*

Substituenten X	Substituenten Y	para: ν_{max} [cm^{-1}]	para: $\Delta\lambda_{1/2}$ [μ]	para: ε_{max}	para: A K	para: A A_λ [cm^3/Mol]	para: C A_λ [cm^3/Mol]	para: C Steigung	meta: ν_{max} [cm^{-1}]	meta: $\Delta\lambda_{1/2}$ [μ]	meta: ε_{max}	meta: A K	meta: A A_λ [cm^3/Mol]	meta: C A_λ [cm^3/Mol]	meta: C Steigung	ortho: ν_{max} [cm^{-1}]	ortho: $\Delta\lambda_{1/2}$ [μ]	ortho: ε_{max}	ortho: A K	ortho: A A_λ [cm^3/Mol]	ortho: C A_λ [cm^3/Mol]	ortho: C Steigung
1		2a	3a	4a	5a	6a	8a	9a	2b	3b	4b	5b	6b	8b	9b	2c	3c	4c	5c	6c	8c	9c
				x10^3							x10^3							x10^3				
CH_3	CH_3	794	0,094	847	1,50—1,56	12,2	—	—	689	0,093	263	1,40—1,56	3,59	3,90	0,25	741	0,085	1157	1,48—1,57	15,0	15,2	0,28
		767	0,088	731	1,48—1,57	9,56	9,20	0,10														
Cl	Cl	817	0,069	1115	1,48—1,58	11,8	11,3	0,23	672	0,110	287	1,42—1,53	4,63	4,48	0,28	747	0,085	1198	1,49—1,57	15,7	18,9	0,30
CH_3	Cl	806	0,069	931	1,44—1,57	10,5	11,1	0,27	680	0,133	303	1,48—1,56	6,38	5,40	0,24	746	0,086	1112	1,47—1,58	15,0	15,5	0,32
		771	0,093	685	1,54—1,57	9,84	10,3	0,31														
CH_3	NO_2	679	0,110	68,6	1,40—1,49	1,11	1,11	0,29	671	0,123	197	1,41—1,56	3,67	4,26	0,45	726	0,085	950	1,47—1,56	12,3	12,3	0,22
		735	0,079	638	1,45—1,55	8,06	7,61	0,30	727	0,080	842	1,43—1,56	10,0	10,3	0,23							
Cl	NO_2	672	0,103	96,6	1,44—1,55	1,89	2,20	0,48	663	0,135	139	1,33—1,57	2,76	3,35	0,29	—	—	—	—	—	—	—
		741	0,078	556	1,45—1,57	6,47	6,88	0,30	730	0,079	767	1,42—1,57	9,0	9,98	0,34							

Bezüglich der Spaltenbezeichnung siehe Tab. 1. Als Lösungsmittel diente für alle Messungen Schwefelkohlenstoff.

Während die Elektronenpolarisierbarkeit (UV-Anteil) des Moleküls von der Größenordnung 0,25—0,40 des Molvolumens ist, ist der Anteil einer Kernschwingung wesentlich geringer, bei starken Absorptionsbanden etwa 0,1—0,5 cm^3/Mol.

2. Als Ausgangswert anderer Molekülkonstanten ist der durch Gl. (6) definierte Wirkungsquerschnitt q zu wählen:

$$q = (1/\pi^2 N_L)\, Q = 1{,}68 \cdot 10^{-23}\, Q\ [\mathrm{cm}^2]. \tag{10}$$

Während die monomolekulare Schicht von den N_L Molekülen eines Grammols die Fläche von rund 15 Hektar einnehmen würde, beträgt die Wirkungsfläche einer Kernschwingung meistens weniger als 0,1 m^2. Für infrarotes Licht ist die Materie daher äußerst „durchsichtig".

3. Als weiteres Intensitätsmaß kann noch die (reziproke) Abklingzeit τ bzw. mittlere Lebensdauer eines Oscillators eingeführt werden, die sich aus dem Wirkungsquerschnitt berechnet zu:

$$\begin{aligned} {}^1/_2\, \pi \nu_o \tau &= (2\pi/\lambda_o)^2\, q \\ 1/\tau &= (8\pi c/N_L)\, Q/\lambda_o{}^3 = 1{,}25 \cdot 10^{-12}\, Q/\lambda^3\ [\mathrm{sec}^{-1}] \end{aligned} \tag{11}$$

Bei starken Absorptionsbanden liegt diese mittlere Lebensdauer in der Größenordnung von zehntel Sekunden und wächst entsprechend bei schwächeren Banden. Da in den Gleichungen das Wirkungsquantum nicht enthalten ist, gelten diese Intensitätsmaße für alle Schwingungsmodelle der klassischen Mechanik. Aus dem Wirkungsquerschnitt Gl. (10) durch einen reinen Zahlenfaktor berechenbar sind aber noch die folgenden Quantengrößen:

4. Die Übergangswahrscheinlichkeit B_{ov} des Moleküls vom Zustand o nach v durch Absorption eines Schwingungsquants

$$B_{ov} = (c/N_L h)\, Q = 7{,}53 \cdot 10^{12}\, Q\ [\mathrm{cm/g}] \tag{12}$$

5. Ferner das elektrische Übergangsmoment μ_{ov} (Dipolmoment), das bei der Absorption von einem Lichtquant $h\nu_{ov}$ induziert wird.

$$\mu_{ov}{}^2 = (3hc/8\pi^3 N_L)\, Q = 3{,}97 \cdot 10^{-42}\, Q\ [\mathrm{e.\,s.\,E}]^2\,. \tag{13}$$

Tab. 2 gibt die Intensität der intensivsten γ_{CH}-Bande des para-, meta- und ortho-Xylols in den oben diskutierten fünf Maßen an.

Literatur

[1] Mecke, R., u. K. Noack: Spectrochim. Acta **12**, 391 (1958). — [2] Noack, K., Dissertation Freiburg i. Br. 1958. — [3] Ramsay, D. A.: J. Amer. chem. Soc. **74**, 72 (1952). — [4] Schmid, E. D.: Dissertation Freiburg i. Br. 1956. — [5] Starck, B.: Dissertation Freiburg i. Br. 1959.

Prof. Dr. R. Mecke, Freiburg i. Br., Hebelstr. 38

Institut für Physikalische Chemie der Universität Freiburg i. Br.

IR-spektroskopische Untersuchungen der Polymorphie des Resorcins

Von
G. Nonnenmacher und R. Mecke

Mit 5 Textabbildungen

(Eingegangen am 28. April 1959)

Zu IR-spektroskopischen Untersuchungen verschiedener Kristallformen einer Verbindung ist folgendes zu bemerken:

1. Ändern sich die Bindungsverhältnisse bei einer polymorph auftretenden Verbindung in den verschiedenen Modifikationen wesentlich, dann müssen sich auch die IR-Spektren in den davon betroffenen Schwingungsbanden unterscheiden. Die IR-Spektroskopie kann also als Hilfsmittel zur Analyse polymorpher Kristallformen dienen.

2. Erhält man von Proben ein- und derselben Verbindung bei gleicher Aufnahmetechnik unterschiedliche Spektren, so ist dies nicht notwendigerweise auf Verunreinigungen zurückzuführen, sondern kann auch durch Polymorphie erklärbar sein.

Von Resorcin sind mehrere Kristallmodifikationen bekannt[2,3,9]. Die Kristallstrukturen der beiden stabilen Modifikationen haben Robertson und Ubbelohde bestimmt[7,8a,b], eine Untersuchung des α-Resorcins mit Neutronenbeugung ist von Bacon und Curry vorgenommen worden[1]. α-Resorcin ist unterhalb 71° C, β-Resorcin oberhalb 71° C stabil. α-Resorcin kann man durch Umkristallisieren aus Alkohol oder Benzol gewinnen oder durch spontane Umwandlung aus β-Resorcin unterhalb 71° C. β-Resorcin erhält man durch Rekristallisieren aus der Schmelze, durch Sublimation oder durch Erhitzen über den Umwandlungspunkt. Der Schmelzpunkt liegt bei 108° C für α-Resorcin und bei 110,5° C für β-Resorcin. Beide Formen kristallisieren orthorhombisch-pyramidal und gehören zu derselben Raumgruppe C_{2v}^9 (Pna), haben also als Symmetrieelemente 2zählige Schraubenachsen, diagonale und axiale Gleitspiegelebenen. Bei beiden Formen befinden sich 4 Moleküle in der Elementarzelle in allgemeiner Punktlage.

Die Unterschiede bestehen in den Kantenlängen der Elementarzelle und in der Anordnung der Moleküle innerhalb der Elementarzelle:

	α-Resorcin	β-Resorcin
a	10,53 ± 0,03 Å	7,91 ± 0,01 Å
b	9,53 ± 0,03	12,57 ± 0,02
c	5,66 ± 0,02	5,50 ± 0,01

Besonders deutlich treten die Unterschiede bei der Projektion auf die (010)-Ebene in Richtung der [010]-Achse hervor (Abb. 1).

Die Moleküle im β-Kristall liegen dichter gepackt. Die Winkel zwischen den H-Brückenbindungen sind in beiden Modifikationen auffallend ver-

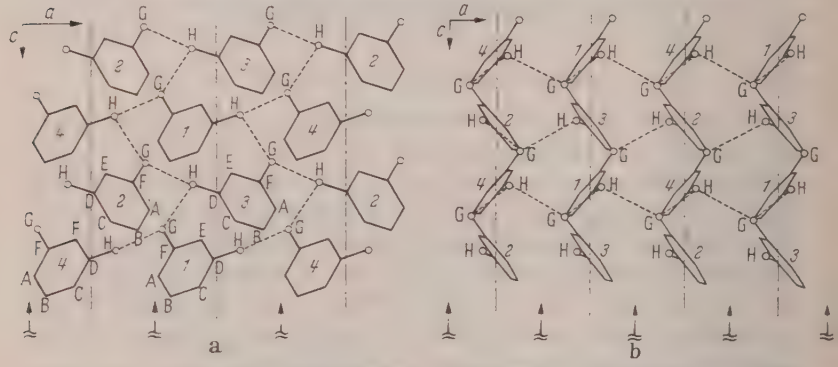


Abb. 1 a u. b. Anordnung der Resorcinmoleküle im Kristall[7, 8a]: a α-Resorcin, Proj. auf (010); b β-Resorcin, Proj. auf (010)

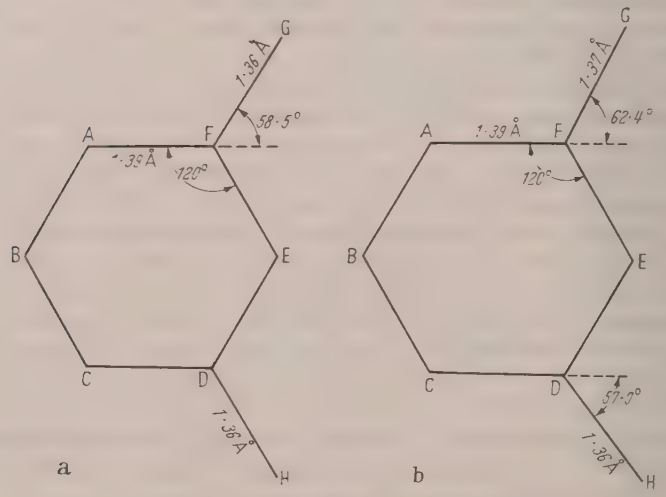


Abb. 2 a u. b. Struktur der Resorcinmoleküle. a α-Resorcin[7]; b β-Resorcin[8a]

schieden (beim α-Resorcin 102° und 106°, beim β-Resorcin 97° und 123°). Die Abstände O—H . . . O betragen beim α-Resorcin 2,66 und 2,75 Å, beim β-Resorcin 2,70 und 2,75 Å.

Weitere Abweichungen bestehen nach Robertson in der Struktur der Moleküle selbst. α-Resorcin hat praktisch C_{2v}-Symmetrie. Im β-Kristall

sind dagegen die OH-Gruppen nicht mehr symmetrisch angeordnet, die Winkel zum Benzolring sind verschieden, und das eine O-Atom liegt 0,08 Å über der Ringebene (Abb. 2).

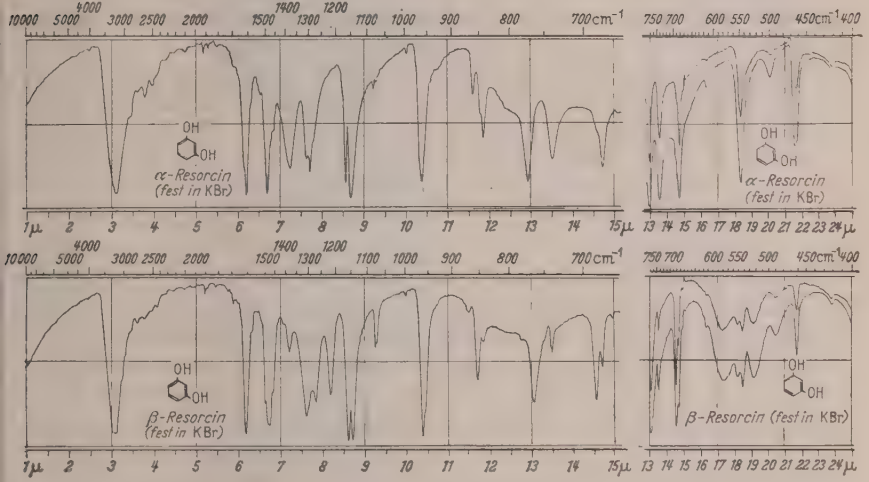


Abb. 3. IR-Spektren der KBr-Tabletten

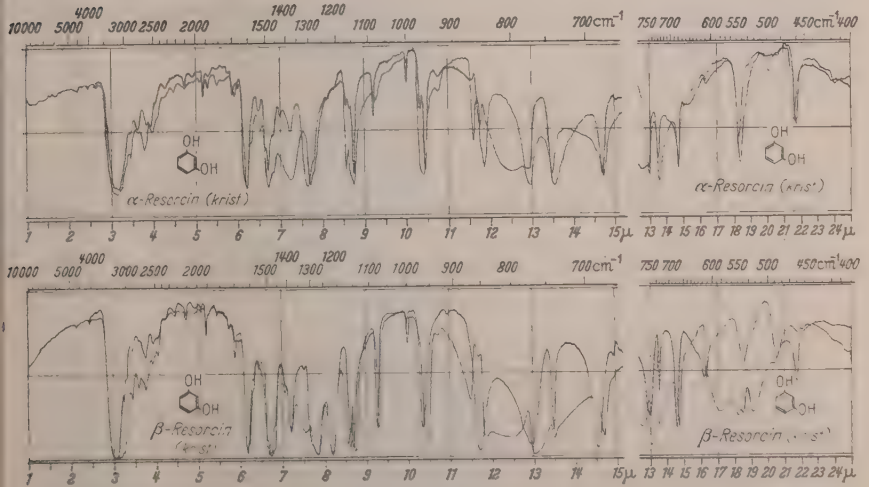


Abb. 4. IR-Spektren von orientierten polykristallinen Schichten mit linear polarisiertem Licht aufgenommen. Die Polarisatorstellungen wurden so gewählt, daß die Schwingungsebene des eingestrahlten Lichtes bei der einen Registrierung parallel bei der anderen senkrecht zur Vorzugsrichtung der Probe lag

Man kann nun erwarten, daß sich die IR-Spektren der beiden Kristallformen in den OH-Schwingungsbanden unterscheiden und in den Benzolschwingungen, die durch die OH-Gruppen beeinflußt werden.

Wie aus den Spektren der KBr-Tabletten hervorgeht (Abb. 3), werden unsere Erwartungen erfüllt. Es fallen sofort die Absorptionsstellen auf,

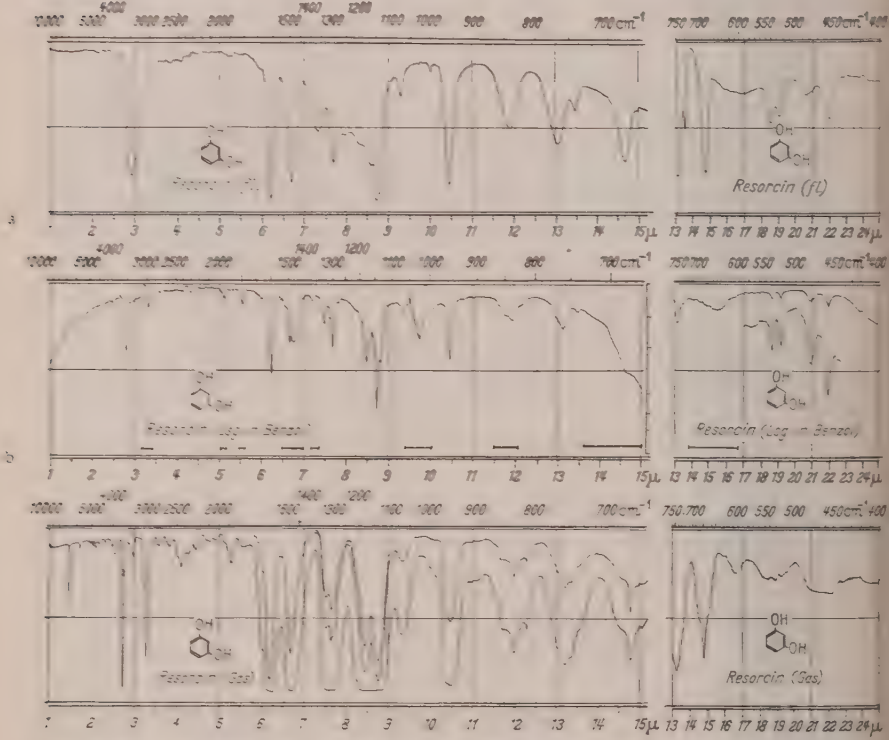


Abb. 3a—c. IR-Spektren von Resorcin. a flüssig; 120°C; 0,01 mm Schichtdicke; b Lösung in Benzol; etwa 0,02 molar; 0,05 bzw. 0,4 mm Schichtdicke; Ordinate fünffach gedehnt; c gasförmig; 230°C; 9 cm Schichtdicke

die beim β-Resorcin bei 520, 580 und bei 1220 cm^{-1} zusätzlich auftreten. Die anderen Banden zwischen 1200 und 1400 cm^{-1}, die von einer OH-Deformationsschwingung herrühren bzw. von dieser beeinflußt werden[5], sind in Frequenz und Intensität in der β-Form gegenüber der α-Form verschieden. Beim β-Resorcin ist überdies die Γ-Bande (Γ_3, B_2) bei 680 cm^{-1} und die ω-Bande (ω_2, A_1) bei 550 cm^{-1} in auffallender Weise aufgespalten. Der Bereich zwischen 650 und 850 cm^{-1} ist in beiden Spektren unterlagert von einer breiten OH-Bande.

Robertson schließt die Möglichkeit einer Ketoform beim β-Resorcin, die von Münzberg[6] bei Trioxybenzolen vermutet wurde, nicht aus. Das Spektrum zeigt nun, daß eine Ketoform nicht vorliegt. Wie man sieht, kommt oberhalb der ω-Banden bei 1600 cm^{-1} außer den Benzolfingern keine weitere Bande. Eine C=O-Bande fehlt also. Dafür ist die OH-Valenzschwingung entsprechend intensiv.

Zu den Spektren der KBr-Tabletten ist noch folgendes zu bemerken:

1. β-Resorcin hält sich in der Tablette über eine Zeit von mehr als 3 Monaten auch unterhalb des Umwandlungspunktes. Diese Kristallform friert also sozusagen in der KBr-Tablette ein.

2. Erhitzt man eine KBr-Tablette, in die Resorcin eingebettet ist, über den Schmelzpunkt, so bekommt man das Spektrum des flüssigen Resorcins auch nach Abkühlen der Tablette auf Zimmertemperatur.

3. Die Unterschiede in den Spektren der Abb. 3 werden tatsächlich durch Polymorphie verursacht und nicht durch Vorgänge, die bei der KBr-Preßtechnik hin und wieder auftreten wie z. B. Hydratbildung. Dies bestätigen die Spektren von orientierten polykristallinen Schichten (zur Technik vgl. [4]) (Abb. 4), die mit linear polarisiertem Licht aufgenommen worden sind. Auch hier hat man beim β-Resorcin die zusätzliche Absorption bei 520, 580 und 1220 cm^{-1}. Auffallend ist außerdem der starke Dichroismus der langwelligen OH-Banden im Bereich 500—850 cm^{-1}, auf den aber hier nicht näher eingegangen werden soll.

Der Vollständigkeit wegen werden auch die Spektren der Schmelze, der Lösung und des Gases wiedergegeben (Abb. 5). In der Schmelze wird die Wasserstoffbrückenbindung gelockert, wie die Verschiebung des Maximum der OH-Valenzschwingung zeigt. In der Lösung und im Gas erscheint die Bande der freien OH-Valenzschwingung. Entsprechende Veränderungen treten im Bereich 1150—1400 cm^{-1} auf, wo die OH-Deformationsschwingungen und die von der Schwingung der OH-Gruppen beeinflußten Benzolschwingungen liegen. Die Lage der anderen Banden bleibt nahezu unverändert.

Die IR-Spektren sind mit dem Perkin-Elmer-Gerät Modell 21 registriert worden.

Literatur

[1] Bacon, G. E., u. N. A. Curry: Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A. **235**, 552 (1956). — [2] Kofler, A.: Arch. Pharmaz., Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **281**, 16 (1943). — [3] Lautz, H.: Z. physik. Chem. **84**, 611 (1913). — [4] Mecke, R., u. E. Greinacher: Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **61**, 530 (1957). — [5] Mecke, R., u. G. Rossmy: Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **61**, 866 (1955). — [6] Münzberg, F. K.: Z. physik. Chem., Abt. B **33**, 23 (1936). — [7] Robertson, J. M.: Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A **157**, 79 (1936). — [8] Robertson, J. M., u. A. R. Ubbelohde: Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A, a) **167**, 122 (1938); b) **167**, 136 (1938). — [9] Ubbelohde, A. R., u. J. M. Robertson: Nature (London) **140**, 239 (1937).

Prof. Dr. R. Mecke, Freiburg i. Br., Hebelstr. 38

Aus dem Laboratorium der VEB Chem. Werke Buna, Schkopau über Merseburg

Beitrag zur infrarotspektroskopischen Kautschukanalyse

Von

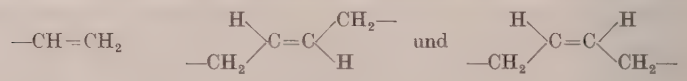
W. Kimmer und E. O. Schmalz

Mit 1 Textabbildung

(Eingegangen am 15. Juni 1959)

Die quantitative infrarotspektroskopische Bestimmung der Kautschukisomeren oder allgemein die Ermittlung von Isomeren in einem technischen Gemisch (z. B. o-, m-, p-Diäthylbenzol) stößt oft auf Schwierigkeiten, da die benötigten Eichsubstanzen zur Ermittlung der Extinktionskoeffizienten nicht oder nur unter großem präparativen oder zeitlichen Aufwand herzustellen oder zu beschaffen sind. Deshalb ist ein Verfahren ausgearbeitet worden, bei dem auf die Verwendung von Reinsubstanzen für Eichzwecke verzichtet werden kann und das, in Anwendung auf die Kautschukanalyse, das spezifische spektroskopische Kautschukverhalten besser berücksichtigt, als es mit den bisherigen Methoden möglich ist.

Polybutadien besteht aus drei verschiedenen Komponenten, nämlich aus



1,2- 1,4 trans- 1,4 cis-

Anteilen, die zusammen etwa zu 90% am Aufbau des Produktes beteiligt sind. Die für die quantitative infrarotspektroskopische Analyse dieser Kautschukisomeren notwendigen Extinktionskoeffizienten werden nach den bisher üblichen Verfahren an Olefinen ermittelt, deren Konfigurationen mit der der möglichen, im Kautschuk zu erwartenden Isomeren identisch sind und diese Werte auf das hochpolymere Polybutadien übertragen[1–3,7]. Abgesehen davon, daß nicht genügend gereinigte Eichsubstanzen[2] zu Fehlschlüssen führen können, liegt dem Verfahren die unbewiesene Annahme zu Grunde, daß die Extinktionskoeffizienten spezieller Banden der Olefine auch für die hochmolekularen Polybutadiene Gültigkeit besitzen. Dieses Verfahren benutzt weiterhin die offensichtlich nicht zutreffende Annahme, daß die Extinktionskoeffizienten der Olefine außerhalb des Bereiches spezieller Banden auch für die Kautschukanalyse benutzt werden können.

Weitere Schwierigkeiten treten bei der Bestimmung des 1,4 cis-Anteils auf, da der Extinktionskoeffizient dieser um 680 cm^{-1} liegenden Bande sehr klein ist und Kautschukproben mit hohen 1,4 cis-Gehalten bis jetzt nicht

zur Verfügung gestanden sind. Diese Komponente wird nach dem bisher üblichen Verfahren entweder als Differenz bestimmt (wobei jedoch oft der Grad der Ungesättigtheit mit 100% angenommen wird, was für die meisten Kautschuktypen nicht zulässig ist), oder man ermittelt den 1,4 cis-Anteil an Hand der bei 680 cm^{-1} auftretenden Bande. Bei der letzteren Methode wird der gemessene Wert mitunter rein empirisch bis auf 1:6 korrigiert[1]. Liegt ein Kautschuk Styrol-Copolymerisat vor, so führt diese Bestimmung zu großen Fehlern, da Styrol bei 700 cm^{-1} eine starke Absorptionsbande aufweist.

Dem bisher benutzten Verfahren liegt folgender Gedanke zu Grunde. Die Extinktion E einer Analysenbande ergibt sich nach (1) zu

$$E = \log \frac{J_0}{J} \tag{1}$$

J_0 = Strahlungsintensität, die vom Lösungsmittel durchgelassen wird,
J = Strahlungsintensität, die von der Lösung durchgelassen wird.

Bei Zweistrahlgeräten mit Kompensation tritt entsprechend für J_0 der Wert 100 auf, wenn die Intensitäten in Prozenten Durchlässigkeit registriert werden. Der so bei der Wellenlänge λ ermittelte Wert E_λ setzt sich aus folgenden Anteilen zusammen:

$$E_\lambda = (\varepsilon_\alpha{}^\lambda \cdot C_\alpha + \varepsilon_\beta{}^\lambda \cdot C_\beta + \varepsilon_\gamma{}^\lambda \cdot C_\gamma + \cdots)\, d. \tag{2}$$

$\varepsilon_i{}^\lambda$ = Extinktionskoeffizient der i-ten Komponente an der Stelle λ,
C_i = Konzentration der i-ten Komponente
d = Schichtdicke in Zentimetern.

Die Wellenlänge λ wird dabei so gewählt, daß alle Extinktionskoeffizienten bis auf einen möglichst klein sind, d. h. man wertet eine Analysenbande aus.

Es werden nun die Extinktionswerte von ebensovielen Analysenbanden bestimmt, wie das System Komponenten enthält, wobei (nach Möglichkeit) der Extinktionskoeffizientenwert jeder Komponente einmal für eine bestimmte Wellenlänge zahlenmäßig dominieren soll. Auf diese Weise entstehen analog Beziehung (2) eine Reihe von Gleichungen, aus denen mit Hilfe der Determinantenrechnung die einzelnen Konzentrationen berechnet werden können. Zur quantitativen Kautschukisomerenanalyse kann man also nach diesem Verfahren mit Hilfe der übernommenen Koeffizienten aus einem Spektrum alle Konzentrationen berechnen. Hierbei besitzen die Extinktionskoeffizienten für alle Konzentrationen Gültigkeit, sofern das Lambert-Beersche-Gesetz erfüllt ist.

Bei unseren Untersuchungen zeigte es sich, daß es günstig ist, bei der Bestimmung der Extinktionswerte ein modifiziertes Basislinien-Verfahren zu benutzen. Damit verbunden ändert sich in Gl. (1) die Bedeutung von J_0. J_0 entspricht dann der Strahlungsintensität, die von allen

Komponenten mit Ausnahme derjenigen durchgelassen wird, deren Absorption bei der Wellenlänge λ ausgewertet werden soll (das Lösungsmittel ist bereits kompensiert). Diese Art der Auswertung hat für die sich dabei ergebenden Extinktionskoeffizienten drei wesentliche Folgen:

1. In Gl. (2) werden alle Extinktionskoeffizienten bis auf einen gleich Null.

2. Fremdsubstanzen stören die Auswertung nicht, so lange sie im Gebiet der Analysenbande keine Eigenbanden besitzen und die Untergrundtangente nach bestimmten Gesichtspunkten gelegt wird (siehe unten).

3. Die so erhaltenen Extinktionskoeffizienten sind, von speziellen Ausnahmen abgesehen, konzentrationsabhängig[6] und müssen entsprechend korrigiert werden.

Bestimmung der Extinktionskoeffizienten

Für die Bestimmung der Extinktionskoeffizienten der Reinkomponenten in einer Mischung ist es zweckmäßig, zuerst aus den nach dem Basislinien-Verfahren erhaltenen Extinktionswerten ausgewählter Analysenbanden und der Gesamtkonzentration der Mischung c_g nach Gl. (3) rein *fiktive („errechnete") Extinktionskoeffizienten* zu berechnen.

$$\frac{E_1}{c_g \cdot d} = \varepsilon_1. \tag{3}$$

E_1 = Extinktion der Komponente 1
ε_1 = errechneter Extinktionskoeffizient der Komponente 1
c_g = Gesamtkonzentration in Mol/l.

Dieser Wert ε_1 steht zu dem *tatsächlichen Extinktionskoeffizienten der Komponente 1* — $\varepsilon_1{}^0$ — in folgendem Zusammenhang:

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_1{}^0 \cdot x. \tag{4}$$

x = Molenbruch der Komponente 1 in Mischung 1.

Liegt ein binäres Gemisch vor, dann gilt für den Extinktionskoeffizienten der zweiten Komponente des gleichen Mischungsspektrums:

$$\varepsilon_2 = \varepsilon_2{}^0 \cdot x_2 = \varepsilon_2{}^0 \cdot (1 - x) \quad \text{da } x + x_2 = 1. \tag{4a}$$

Zur Bestimmung der Koeffizienten der Reinsubstanzen ($\varepsilon_i{}^0$) in binären Gemischen wird noch eine zweite Mischungsprobe anderer quantitativer Zusammensetzung benötigt. Hier gilt entsprechend für die Komponente 1:

$$\varepsilon_1{}' = \varepsilon_1{}^0 \cdot y \tag{5}$$

y = Molenbruch der Komponente 1 in Mischung 2.

und für die 2. Komponente =

$$\varepsilon_2{}' = \varepsilon_2{}^0 \cdot (1 - y). \tag{5a}$$

Es existieren damit 4 Gleichungen mit 4 Unbekannten ($\varepsilon_1{}^0$, $\varepsilon_2{}^0$, x und y) und 4 experimentell gemessenen Größen (ε_1, ε_2, ε_1' und ε_2') zuzüglich der beiden Gesamtkonzentrationen c_g und c_g'. Aus diesem Gleichungssystem können nun mittels Determinanten nicht nur die Prozentgehalte x und y, sondern auch die unbekannten Extinktionskoeffizienten der Reinkomponenten in der Mischung berechnet werden. Man erhält für ein binäres System:

$$x = \varepsilon_1 \frac{\varepsilon_2' - \varepsilon_2}{\varepsilon_1\varepsilon_2' - \varepsilon_2\varepsilon_1'} = \varepsilon_1 \frac{\begin{vmatrix} 1 & \varepsilon_2 \\ 1 & \varepsilon_2' \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \varepsilon_1 & \varepsilon_2 \\ \varepsilon_1' & \varepsilon_2' \end{vmatrix}}, \tag{6a}$$

bzw.

$$1 - x = \varepsilon_2 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_1'}{\varepsilon_1\varepsilon_2' - \varepsilon_2\varepsilon_1'};$$

$$y = \varepsilon_1' \frac{\varepsilon_2' - \varepsilon_2}{\varepsilon_1\varepsilon_2' - \varepsilon_2\varepsilon_1'} = \varepsilon_1' \frac{\begin{vmatrix} 1 & \varepsilon_2 \\ 1 & \varepsilon_1' \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \varepsilon_1 & \varepsilon_2 \\ \varepsilon_1' & \varepsilon_2' \end{vmatrix}} \tag{6b}$$

bzw.

$$1 - y = \varepsilon_2' \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_1'}{\varepsilon_1\varepsilon_2' - \varepsilon_2\varepsilon_1'};$$

$$\varepsilon_1{}^0 = \frac{\varepsilon_1\varepsilon_2' - \varepsilon_2\varepsilon_1'}{\varepsilon_2' - \varepsilon_2} = \frac{\begin{vmatrix} \varepsilon_1 & \varepsilon_2 \\ \varepsilon_1' & \varepsilon_2' \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} 1 & \varepsilon_2 \\ 1 & \varepsilon_2' \end{vmatrix}} \tag{6c}$$

$$\varepsilon_2{}^0 = \frac{\varepsilon_1\varepsilon_2' - \varepsilon_2\varepsilon_1'}{\varepsilon_1 - \varepsilon_1'} = \frac{\begin{vmatrix} \varepsilon_1 & \varepsilon_2 \\ \varepsilon_1' & \varepsilon_2' \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \varepsilon_1 & 1 \\ \varepsilon_1' & 1 \end{vmatrix}}. \tag{6d}$$

Für ein Dreikomponentensystem werden 3 Proben verschiedener quantitativer Zusammensetzung benötigt, wobei keine Linearkombination auftreten darf.

Bezeichnet man die einzelnen Größen wie folgt:

tatsächlicher Extinktionskoeffizient	Komp. 1 $\varepsilon_1{}^0$	Komp. 2 $\varepsilon_2{}^0$	Komp. 3 $\varepsilon_3{}^0$
Molenbruch in Mischung I	x	y	$z = 1 - x - y$
Molenbruch in Mischung II	a	b	$c = 1 - a - b$
Molenbruch in Mischung III	n	p	$m = 1 - n - p$
berechnete Extinktionskoeffizienten			
in Mischung I	ε_1	ε_2	ε_3
in Mischung II	ε_1'	ε_2'	ε_3'
in Mischung III	ε_1''	ε_2''	ε_3''

dann ergeben sich — ganz analog den binären Gemischen — für Dreistoffsysteme in Determinantenschreibweise folgende Lösungen:

$$\varepsilon_1{}^0 = \frac{\begin{vmatrix} \varepsilon_1 & \varepsilon_2 & \varepsilon_3 \\ \varepsilon_1' & \varepsilon_2' & \varepsilon_3' \\ \varepsilon_1'' & \varepsilon_2'' & \varepsilon_3'' \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} 1 & \varepsilon_2 & \varepsilon_3 \\ 1 & \varepsilon_2' & \varepsilon_3' \\ 1 & \varepsilon_2'' & \varepsilon_3'' \end{vmatrix}} \tag{7a}$$

$$\varepsilon_2{}^0 = \frac{\begin{vmatrix} \varepsilon_1 & \varepsilon_2 & \varepsilon_3 \\ \varepsilon_1' & \varepsilon_2' & \varepsilon_3' \\ \varepsilon_1'' & \varepsilon_2'' & \varepsilon_3'' \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \varepsilon_1 & 1 & \varepsilon_3 \\ \varepsilon_1' & 1 & \varepsilon_3' \\ \varepsilon_1'' & 1 & \varepsilon_3'' \end{vmatrix}} \tag{7b}$$

und

$$\varepsilon_3{}^0 = \frac{\begin{vmatrix} \varepsilon_1 & \varepsilon_2 & \varepsilon_3 \\ \varepsilon_1' & \varepsilon_2' & \varepsilon_3' \\ \varepsilon_1'' & \varepsilon_2'' & \varepsilon_3'' \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \varepsilon_1 & \varepsilon_2 & 1 \\ \varepsilon_1' & \varepsilon_2' & 1 \\ \varepsilon_1'' & \varepsilon_2'' & 1 \end{vmatrix}} \; . \tag{7c}$$

Die quantitative Untersuchung liefert für die Molenbrüche der 9 Komponenten in den 3 Mischungen folgende Beziehungen:

$$x = \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_1{}^0} \qquad y = \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_2{}^0} \qquad z = \frac{\varepsilon_3}{\varepsilon_3{}^0} \tag{8a}$$

$$a = \frac{\varepsilon_1'}{\varepsilon_1{}^0} \qquad b = \frac{\varepsilon_2'}{\varepsilon_2{}^0} \qquad c = \frac{\varepsilon_3'}{\varepsilon_3{}^0} \tag{8b}$$

$$n = \frac{\varepsilon_1''}{\varepsilon_1{}^0} \qquad p = \frac{\varepsilon_2''}{\varepsilon_2{}^0} \qquad m = \frac{\varepsilon_3''}{\varepsilon_3{}^0} \; . \tag{8c}$$

Das Verfahren läßt sich ganz allgemein auf Systeme mit n Komponenten ausdehnen, wobei zu beachten ist, daß in jeder der n verschiedenen Mischungen für jede der n Komponenten ein Extinktionskoeffizient berechnet werden muß. Es erscheint jedoch zweckmäßig, n nicht größer als 3 oder 4 zu wählen, da sonst die unvermeidlichen Meßfehler das Ergebnis zu stark verfälschen können. Die Fehler dürften jedoch die des alten Verfahrens nicht übersteigen, weil die Zahl der für eine Bestimmung benötigten Meßwerte etwa gleich ist (vgl. experimentellen Teil).

Experimentelles und praktisches Auswerteverfahren

a) Herstellung der Lösungen

Die nach dem Basislinien-Verfahren erhaltenen Extinktionskoeffizienten sind in der Regel konzentrationsabhängig[6], so daß die in den Gl. (4—8) auftretenden Meßwerte einer Korrektur bedürfen. Es ist also notwendig, die gemessenen Werte auf einen Standard zu bringen, der die Eigenschaft der Reproduzierbarkeit besitzt.

Aus diesem Grunde werden von den Kautschukproben Stammlösungen solcher Konzentrationen hergestellt, daß die Bandenspitze der 1,2- oder 1,4-trans-Komponente nach Möglichkeit im Bereich zwischen 20 und 30% Durchlässigkeit liegt. Das entspricht bei der benutzten Schichtdicke von 0,045 cm einer Konzentration von 0,1—0,15 m, bezogen auf die Butadieneinheit von 54,1 (Lösungsmittel: CS_2). Von dieser Stammlösung stellen wir eine Verdünnungsreihe her und extrapolieren die errechneten Extinktionskoeffizienten linear auf $c = 0$.

Für diese extrapolierten ε-Werte gelten die Gl. (4—8) exakt. Das Verfahren hat außerdem den Vorteil, daß die in den einzelnen Messungen auftretenden apparativ bedingten Fehler durch graphische Mittelung auf ein Minimum herabgesetzt werden können. Gleichzeitig kann aus den Abweichungen der Meßwerte von der Geraden die Güte der Untersuchung beurteilt werden. Es sei noch darauf hingewiesen, daß bei sehr kleinen Konzentrationen ($c < 0{,}05$ m) wegen der geringen Bandenhöhe größere Fehler auftreten können, während bei großen Konzentrationen ($c > 0{,}15$ m) Einflüsse unbekannter Art Abweichungen hervorrufen.

Da die Summe der im Polybutadien interessierenden Bestandteile bei etwa 90% liegt, wurde es für nötig erachtet, die Gesamtkonzentration der Isomeren gesondert zu bestimmen. Hierzu wurde mit Hilfe der JCl-Methode[5] die Effektivkonzentration der Isomeren bestimmt, aus der sich dann bei bekannter Einwaage der Ungesättigtheitsgrad berechnen läßt.

Dieses Verfahren bringt insbesondere für die Analyse von Butadien-Copolymerisaten einen weiteren wesentlichen Vorteil. Da das z.B. in Butadien-Styrol-Copolymerisaten enthaltene Polystyrol nicht mit bei der Bestimmung der Ungesättigtheit erfaßt wird, ergibt sich auch bei Copolymerisaten im Höchstfall ein Dreikomponentensystem — die Styrol-Absorptionsbanden werden gesondert gemessen und ausgewertet.

b) Festlegung des Spektrenuntergrundes (modifiziertes Basislinien-Verfahren)

In einem Spektrum treten stets mehrere Banden auf. Die auszumessende Bande kann hierbei zu den anderen Banden in folgendem Verhältnis stehen:

1. Die Meßbande liegt völlig frei. Die in größerer Entfernung liegenden Banden stören nicht.

2. Fremdbanden liegen in näherer Umgebung der Meßbande (etwa 15—100 cm^{-1} entfernt) und es tritt eine teilweise Überlagerung auf.

Hierbei gibt es zwei Fälle:

2a) Es tritt nur eine Störbande auf.

2b) Es treten zu beiden Seiten der Meßbande Störbanden auf.

3. Es existiert in allernächster Nähe der Meßbande eine Störbande.

Während der Fall 1 ganz normal durch Anlegen einer Tangente ausgewertet wird, läßt sich im Fall 3 nur in Ausnahmefällen eine Bestimmung

durchführen, da die Unsicherheit der Werte zu groß ist. Derartige Banden können auch nach dem alten Verfahren nicht bestimmt werden. Der Fall 2a tritt bei Polybutadien für die beiden 1,2-Banden auf (910 und 995 cm $^{-1}$) sobald die Probe trans-Anteile (970 cm^{-1}) enthält. Der Fall 2b gilt umgekehrt für die 1.4 trans-Komponente in Gegenwart von 1,2 Polymeren. Wir haben diese beiden Fälle mit 1-Octen und 1,4 Dibrom-2-trans-Buten rekonstruiert und wie folgt untersucht. Unter Konstanthaltung der Octenkonzentration wurde die Konzentration der Störkomponente (Transverbindung) in weiten Grenzen variiert und umgekehrt. Außerdem wurde in den Versuchen die Konzentration des Octens (bzw. des Dibrombutens) außer einem Versuch mit mittleren Werten einmal sehr klein und zum anderen sehr groß gewählt. Die Auswertung dieser 6 Versuchsreihen geschah nach 3 verschiedenen Methoden.

1. Es wurde eine Grundlinie gezogen, die als Tangente für einen größeren Bereich des Spektrums gültig ist. Diese Grundlinie läßt sich bei Polybutadien für die oben angegebenen Konzentrationen relativ leicht ziehen. Bei unseren Versuchen tangierte sie das Spektrum bei etwa 880 und 1030 cm^{-1}.

2. Es wurden die beiden Minima zu beiden Seiten der Meßbande als Tangentenpunkte benutzt.

3. Die nach 1 und 2 gewonnenen J_0 Werte wurden gemittelt (modifiziertes Basislinien-Verfahren).

Wie Tab. 1 zeigt, ist die nach dem 3. Weg erreichte Konstanz in den meisten Fällen befriedigend. Für den oben genannten Fall 2b treten aber unter extremen Bedingungen größere Abweichungen auf. (Vielleicht zurückzuführen auf eine kleine Bande, die das benutzte Octen bei 970 cm^{-1} besaß). Wenn sich diese Abweichungen auch nur bei kleinen 1.4 trans-Anteilen wesentlich bemerkbar machen, so erscheint es doch in manchen Fällen wünschenswert, die Korrektur noch weiter zu vervollständigen. Es sei noch erwähnt, daß auch nach der alten Methode Gl. (2) wegen der Unsicherheit der Korrekturglieder geringfügige Anteile nur sehr fehlerhaft bestimmt werden können.

c) Quantitative Untersuchungen von binären und ternären Olefingemischen

Für die quantitative Bestimmung bietet die angegebene Methode im wesentlichen zwei Variationen:

1. Die schon vorstehend genannte Bestimmung der ε^0-Werte durch Herstellung von Verdünnungsreihen, Extrapolation der errechneten Extinktionskoeffizienten auf $c = 0$ und Ermittlung der tatsächlichen Extinktionskoeffizienten ε_i^0 bzw. Molenbrüche der Einzelkomponenten durch mathematische Kopplung mit den für binäre bzw. ternäre Systeme angegebenen Beziehungen.

Tabelle 1

a) c_{Octen}: groß, konstant; $c_{Dibrombuten}$: variierend

Extinktion 910 cm^{-1}			Spitze 1-Octen 910	Spitze Di-brom-buten	Spitze 1-Octen 995	Extinktion 995 cm^{-1}		
Weg 1	Weg 2	Weg 3				Weg 1	Weg 2	Weg 3
773	763	768	16,8	—	58,1	230	199	215
782	755	769	16,0	53,2	53,9	241	185	214
784	754	769	16,1	35,5	55,0	242	184	214
786	754	770	15,8	22,9	52,4	242	171	208

b) c_{Octen}: variierend; $c_{Dibrombuten}$: groß, konstant

Extinktion 969 cm^{-1}			Spitze Di-brom-buten	Spitze 1-Octen 910 cm^{-1}	Spitze 1-Octen 995 cm^{-1}
Weg 1	Weg 2	Weg 3			
561	561	561	26,3	—	—
574	532	555	25,2	48,8	76,8
584	520	553	24,3	26,7	63,5
598	522	562	22,9	15,8	52,4

c) c_{Octen}: mittel, konstant; $c_{Dibrombuten}$: variierend

Extinktion 910 cm^{-1}+			Spitze* 1-Octen 910 cm^{-1}	Spitze* Di-brom-buten	Spitze* 1-Octen 995 cm^{-1}	Extinktion 995 cm^{-1}**		
Weg 1	Weg 2	Weg 3				Weg 1	Weg 2	Weg 3
298	296	297	44,6	–	74,0	74,8	64,3	69,8
300	293	297	44,3	68,0	73,4	77,3	61,7	69,3
302	292	297	44,1	56,6	72,2	82,5	61,6	72,4
303	291	297	44,0	45,7	71,7	83,5	61,5	72,9

d) c_{Octen}: variierend; $c_{Dibrombuten}$: mittel, konstant

Extinktion 969 cm^{-1}+			Spitze* Di-brom-buten	Spitze* 1-Octen 910 cm^{-1}	Spitze* 1-Octen 995 cm^{-1}
Weg 1	Weg 2	Weg 3			
270	270	270	48,0	—	
279	268	273	46,7	68,6	82,8
283	263	273	45,9	54,3	76,8
282	255	269	45,7	44,0	71,7

e) c_{Octen}: klein, konstant; $c_{Dibrombuten}$: variierend

Extinktion 995 cm^{-1}			Spitze 1-Octen 995 cm^{-1}	Spitze Di-brom-buten
Weg 1	Weg 2	Weg 3		
41,0	34,0	37,5	91,0	—
38,4	29,8	33,9	90,0	78,0
46,3	27,5	37,0	88,8	51,5
50,6	22,7	36,7	87,4	35,4
47,8	22,2	35,4	85,9	25,1

* Angabe der Spitzenwerte in Prozent Durchlässigkeit.

** Die Extinktionswerte sind mit 10^3 multipliziert.

Tabelle 1 *(Fortsetzung)*

f) c_{Octen}*: variierend;* $c_{Dibrombuten}$*: klein, konstant*

Extinktion 969 cm^{-1}			Spitze Di-brom-buten	Spitze Octen 910 cm^{-1}	Spitze Octen 995 cm^{-1}
Weg 1	Weg 2	Weg 3			
52,5	52,5	52,5	88,0	—	—
63.4	51.1	57.3	86.5	73.3	92.0
73.5	51.3	62.7	83.0	39.4	76.7
82.3	51.2	67.0	80.0	24.5	65.0
94.5	42.5	69.3	76.9	14.8	53.9

2. Existieren die ε^0-Werte bereits, dann können auch direkt nach den Beziehungen (4) oder (8) die Prozentgehalte ermittelt werden. Diese Methode bietet außerdem den Vorteil, daß eine Komponente des Gemisches indirekt aus der Differenz bestimmt werden kann.

Um die Anwendbarkeit und Richtigkeit dieser Methode zu überprüfen und die erhaltenen Ergebnisse zu festigen, wurden die angegebenen beiden quantitativen Auswerteverfahren zunächst an binären und ternären Olefinmischungen überprüft.

Für die Untersuchung eines *binären Systems* wurden 1-Octen und 1.4-trans-Dibrombuten benutzt. Von den Reinsubstanzen wurden die folgenden maximalen auf $c = 0$ extrapolierten Extinktionskoeffizienten ermittelt:

1-Octen $: \varepsilon_1^0 = 148 \frac{l}{\text{Mol. cm}}$ für 910 cm^{-1} u. $36.7 \frac{l}{\text{Mol. cm}}$ für 955 cm^{-1}

Dibrombuten $: \varepsilon_2^0 = 67{,}5 \frac{l}{\text{Mol. cm}}$

Die beiden Ausgangslösungen besaßen folgende Konzentrationen:

1-Octen $: c = 0{,}0961$ m
Dibrombuten: $c = 0.2000$ m.

Aus diesen beiden Lösungen wurden Mischungen hergestellt und die im Normalfall mit JCl zu ermittelnde Gesamtkonzentration der Einfachheit halber berechnet:

Mischung I 1-Octen : Dibrombuten = 3:2 $c_g = 0{,}1376$ m
Mischung II 1-Octen : Dibrombuten = 3:5 $c_g' = 0{,}1610$ m.

Von den beiden Mischungen wurden Verdünnungsreihen mit je 6 Verdünnungsproben hergestellt, die fiktiven Extinktionskoeffizienten berechnet und auf $c = 0$ extrapoliert, wobei folgende Werte erhalten wurden:

	ε_{910}	ε_{995}	ε_{970}
Mischung I	58,0	13,5	39,5
Mischung II	34,0	8,2	52,6

Aus diesen Werten kann man nach dem Verfahren 2 unter Zuhilfenahme der bereits an den Reinsubstanzen ermittelten ε^0-Werte die prozentuale Zusammensetzung berechnen:

		Soll in Prozenten	Ist in Prozenten	Δ in Prozenten
Mischung I	1-Octen (910 cm^{-1})	41,9	39,2	− 2,7
	1-Octen (995 cm^{-1})	41,9	36,8	− 5,1
	Dibrombuten (970 cm^{-1})	58,1	58,5	+ 0,4
Mischung II	1-Octen (910 cm^{-1})	22,4	23,0	+ 0,6
	1-Octen (995 cm^{-1})	22,4	22,3	− 0,1
	Dibrombuten (970 cm^{-1})	77,6	77,0	− 0,6

Nach der Kopplungsmethode (Verfahren 1) erhält man nach den Gl. (6) folgende Ergebnisse:

	Soll	Ist	Δ
ε_1^0 (910 cm^{-1})	148,0	133,8	− 14,2
ε_1^0 (995 cm^{-1})	36,7	30,2	− 6,5
ε_2^0 (970 cm^{-1})	67,5	69,7	+ 2,2

Die Kopplung der zwei Mischungen ergibt nach (6) folgende Werte, wobei für a die Octenbande bei 910 cm^{-1} und für b die bei 995 cm^{-1} benutzt wurde:

		a			b		
		Soll in Proz.	Ist in Proz.	Δ in Proz.	Soll in Proz.	Ist in Proz.	Δ in Proz.
Mischung I	1-Octen	41,9	43,3	+ 1,4	41,9	44,6	+ 2,7
	Dibrombuten	58,1	56.7	− 1.4	58.1	55.4	− 2.7
Mischung II	1-Octen	22,4	25,4	+ 3,0	22,4	27,1	+ 4,7
	Dibrombuten	77.6	74.6	− 3.0	77.6	72,9	− 4.7

(Die Sollwerte wurden aus den Mischungsverhältnissen berechnet.)

Zur Untersuchung eines *Dreikomponentensystems* wurde Cyclohexen als dritte Komponente der 1-Octen-Dibrombutenmischung hinzugefügt. Da diese Substanz eine Bande bei 910 cm^{-1} besitzt, mußte zur quantitativen Bestimmung des 1-Octens die Bande bei 995 cm^{-1} benutzt werden.

Die drei notwendigen Stammlösungen besaßen folgende Konzentrationen und auf $c = 0$ extrapolierte Extinktionskoeffizienten:

	c	ε
1-Octen	0,0961 m	36,7 $\frac{l}{Mol.\ cm}$
Dibrombuten	0,2000 m	67,5 $\frac{l}{Mol.\ cm}$
Cyclohexen	0,3606 m	49,3 $\frac{l}{Mol.\ cm}$

Von den drei Stammlösungen wurden drei Mischungen durch Zusammenfügen folgender Milliliter hergestellt:

	1-Octen	Dibrombuten	Cyclohexen
Mischung I	10	15	35
Mischung II	35	10	15
Mischung III	15	30	10

Aus diesen Angaben wurden die Molprozente x der Einzelkomponenten in den Mischungen sowie die Gesamtkonzentrationen berechnet.

	c gesamt	xOcten	xDibrombuten	xCyclohexen
Mischung I	0,2764	5,8	18,1	76,1
Mischung II	0,1795	31,2	18,6	50,2
Mischung III	0,2009	13,0	54,3	32,6

Aus den Spektren der drei hergestellten Verdünnungsreihen ergaben sich folgende extrapolierte Extinktionskoeffizienten:

	ε_1 (Octen)	ε_2(Dibrombuten)	ε_3 (Cyclohexen)
Mischung I	2,25	13,7	36,5
Mischung II	10,8	9,1	26,7
Mischung III	4,60	37,0	18,5

Nach der Auswertemethode 2, d.h. Gl. (8), ergeben sich folgende Molprozente:

		Soll	Ist	Δ
Mischung I	Octen	5,8	6,1	+ 0,3
	Dibrombuten	18,1	20,3	+ 2,2
	Cyclohexen	76,1	74,0	− 2,1
Mischung II	Octen	31,2	29,4	− 1,8
	Dibrombuten	18,6	13,5	− 5,1
	Cyclohexen	50,2	54,2	+ 4,0
Mischung III	Octen	13,0	12,5	− 0,5
	Dibrombuten	54,3	54,8	+ 0,5
	Cyclohexen	32,6	37,5	+ 3,9

Die Kopplung der drei Mischungen ergibt nach Gl. (7) für die tatsächlichen Extinktionskoeffizienten folgende Werte:

	Soll	Ist	Δ
ε_1^0 (995 cm^{-1})	36,7	32,7	4,0
ε_2^0 (970 cm^{-1})	67,5	77,6	10,1
ε_3^0 (720 cm^{-1})	49,3	48,4	0,9

Für die einzelnen Mischungen lassen sich andrerseits mit Hilfe dieser ε'-Werte nach Methode 1 folgende Zusammensetzungen ermitteln:

		Soll	Ist	Δ
Mischung I	Octen	5,8	6,9	+ 1,1
	Dibrombuten	18,1	17,7	— 0,4
	Cyclohexen	76,1	75,4	— 0,7
Mischung II	Octen	31,2	33,0	+ 1,8
	Dibrombuten	18,6	11,7	— 6,9
	Cyclohexen	50,2	55,2	+ 5,0
Mischung III	Octen	13,0	14,1	+ 1,1
	Dibrombuten	54,3	47,7	— 6,6
	Cyclohexen	32,6	38,2	+ 5,6

d) Quantitative Analyse von Polybutadienen

Der Gang einer Kautschukanalyse verläuft im Prinzip ebenso, wie die vorstehend angeführten Olefinbestimmungen.

Man löst zunächst eine bestimmte Menge Kautschuk in CS_2 auf und prüft das Absorptionsverhalten für die stärkste Isomerenbande durch Aufnahme eines Spektrenausschnittes. Die stärkste Analysenbande soll im Durchlässigkeitsbereich 20—30% liegen. Von dieser Stammlösung wird nach der Jodmonochlorid-Methode die Gesamtkonzentration der ungesättigten Anteile, d. h. der Summenanteil der 1.2-, 1.4 cis- und 1.4-trans-Isomeren in Mol Doppelbindungen je Liter bestimmt. Die Titration erfolgt dabei zweckmäßig in 100 ml-Meßkolben, weil in diesen während der Titration die Probe gut geschüttelt werden kann. Die Substanz, wie auch die JCl- und Thiosulfatlösungen werden aus Halbmikrobüretten entnommen.

Als Beispiel für die Bestimmung der Ungesättigtheit eines Butadien-Styrol-Copolymerisates werden nachstehend die bei fünf Parallelbestimmungen titrierten und errechneten Werte tabellarisch wiedergegeben (Tab. 2).

Es bedeuten:

Reihe 1: zugegebene Substanz in Millilitern;
Reihe 2: zugegebene JCl-Lösung in Millilitern;
Reihe 3: Wieviel Milliliter der benutzten Thiosulfatlösung der unter 2 zugegebenen Menge der JCl-Lösung entsprechen;
Reihe 4: Die für die Rücktitration benötigte Menge Thiosulfat in Millilitern:
Reihe 5: Differenz von 3—4;
Reihe 6: Reihe 5 mit $\frac{f}{2}$ multipliziert. f = Faktor der Thiosulfatlösung auf 1 n berechnet;
Reihe 7: Reihe 6 durch Reihe 1 dividiert. Liefert direkt das gesuchte Ergebnis in Mol Doppelbindungen je Liter.
Bei den Blindwerten entspricht:
Reihe 2: Zugegebene JCl-Lösung in Millilitern.
Reihe 4: Die für die Titration benötigte Menge Thiosulfat in Millilitern.
Reihe 3: Reihe 4 durch Reihe 2 dividiert. Die Werte geben an, wieviel Milliliter der vorhandenen Thiosulfatlösung 1 ml des benutzten JCl entsprechen.

Tabelle 2

Probe	1	2	3	4	5	Blindwerte				
						B 1	B 2	B 3	B 4	B 5
1. Substanz	0,882	0,860	0,880	0,868	0,892					
2. JCl.	3,130	3,080	3,100	3,370	3,150	3,068	3,052	3,030	3,060	3,130
3. JCl = $S_2O_3^2$	5,665	5,574	5,611	6,099	5,701	1,8110	1,8093	1,8086	1,8105	(1,8303)
4. $S_2O_3^2$	2,200	2,300	2,170	2,710	2,220	5,556	5,522	5,480	5,540	5,730
								≃ 1,8099		
5. $\frac{\Delta}{f}$	3,465	3,274	3,411	3,389	3,481					
6. $\cdot\frac{1}{2}$	0,1741	0,1645	0,1729	0,1703	0,1749					
7. : Subst.	0,1974	(0,1913)	0,1965	0,1962	0,1961					
				∅ 0,1966 m						

Bei allen abgelesenen Werten wurde die letzte Stelle abgeschätzt.

Die eingeklammerten Werte wurden verworfen. Von der so erhaltenen Stammlösung wird eine Verdünnungsreihe mit 5—6 Verdünnungsproben hergestellt, die Konzentration der Verdünnungsproben wieder mit JCl in Mole Doppelbindungen je Liter ermittelt bzw. mit dem Verdünnungsfaktor berechnet, von der Verdünnungsreihe Spektrenausschnitte aufgenommen und hieraus die „errechneten Extinktionskoeffizienten" der einzelnen Proben bestimmt. Diese ε_i-Werte trägt man gegen die Konzentration auf (vgl. Abb. 1), extrapoliert auf $c = 0$ und erhält auf diese Weise einen konzentrationsunabhängigen fiktiven Extinktionskoeffizienten für eine bestimmte Isomerenbande. Besteht z. B. ein Kautschuk aus 1,2-, 1,4 cis- und 1,4 trans-Isomeren, so sind auf diese Weise die fiktiven Extinktionskoeffizienten für die Wellenlängen 910 cm^{-1}, 680 cm^{-1} und 970 cm^{-1} zu ermitteln. Diese drei fiktiven Koeffizienten müssen im Falle eines Dreikomponentensystems mit noch zwei Proben anderer quantitativer Zusammensetzung mathematisch, wie beschrieben, gekoppelt werden. Soll z. B. ein 1,4 trans-reicher Kautschuk quantitativ hinsichtlich seiner Isomerenzusammensetzung bestimmt werden, so müssen die fiktiven Extinktionskoeffizienten mit den an 1,4 cis-reichen und 1,2-reichen (Plastikatoren) Kautschukproben erhaltenen fiktiven Extinktionskoeffizienten gekoppelt werden. Man benötigt also für die Analyse einer Kautschukprobe 9 fiktive Extinktions-

koeffizienten, von denen 6 durch Messung an zwei anderen Kautschukproben erhalten werden, die aber nicht jedesmal wieder neu zu bestimmen sind.

Liegt ein Copolymeres vor, z.B. ein Butadien-Styrol-Polymerisat, so geht das Styrol nicht mit in die Ungesättigtheit ein, so daß es gesondert bestimmt werden kann. Da aber die Styrolbande bei 700 cm^{-1}, die meist

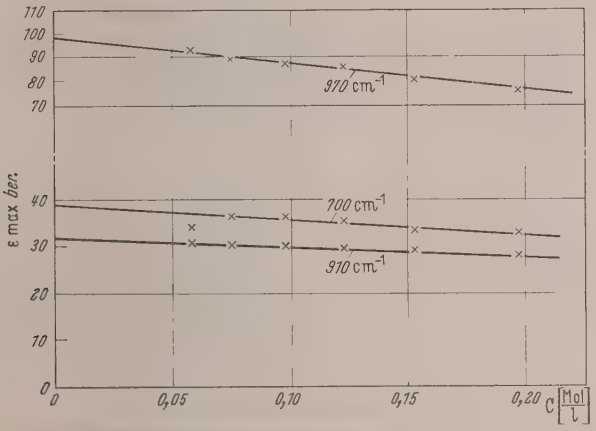


Abb. 1. Fiktive Extinktionskoeffizienten eines Kautschuks, bestehend aus 1,2-, 1,4 cis- und 1,4 trans-Isomeren

zur Bestimmung des Styrolgehaltes herangezogen wird, die um 680 cm^{-1} erscheinende 1,4 cis-Bande sehr stört, empfiehlt es sich, bei diesen Polymerisaten den cis-Anteil aus der Differenz zu bestimmen.

Nähere Untersuchungsergebnisse an den Butadien-Copolymerisaten werden im Rahmen einer anderen Publikation erfolgen.

Apparatives

Die vorstehend angeführten Untersuchungen wurden mit dem Zeisschen Infrarotspektrographen UR 10 durchgeführt.

Meßdaten:

Spaltprogramm	4
Registriergeschwindigkeit	50 cm^{-1}/min
Schreibzeit	32 sec (für Vollausschlag)
Verstärkung	6
Bandbreite	2
Zeitkonstante	2
Registriermaßstab	32 mm/100 cm^{-1}

Fehlerbetrachtung

Die Fehlerbetrachtung soll am Zweikomponentensystem durchgeführt werden, da in diesem Fall die Grenzen der Leistungsfähigkeit des neuen Verfahrens sehr leicht deutlich werden. Für das 3 Komponentensystem ergeben sich analoge Schlüsse, die aber schwieriger zu erkennen sind.

Das totale Differential für Gl. (6c) lautet:

$$d\ \varepsilon_1{}^0 = \frac{\partial\, \varepsilon_1{}^0}{\partial\, |\,\varepsilon\,|}\, d\,|\,\varepsilon\,| + \frac{\partial\, \varepsilon_1{}^0}{\partial\, |\,\varepsilon_1|}\, d\,|\,\varepsilon_1| \tag{9}$$

$$= \frac{d\,|\,\varepsilon|}{|\,\varepsilon_1|} - \frac{|\,\varepsilon\,|}{(|\,\varepsilon_1|)^2}\, d\,|\,\varepsilon_1\,|\,;$$

wobei:

$$|\,\varepsilon\,| = \begin{vmatrix} \varepsilon_1 & \varepsilon_2 \\ \varepsilon_1' & \varepsilon_2' \end{vmatrix} \text{ und } |\,\varepsilon_1\,| = \begin{vmatrix} 1 & \varepsilon_2 \\ 1 & \varepsilon_2' \end{vmatrix} \tag{10}$$

$$d\,|\,\varepsilon\,| = (\varepsilon_2'\, d\,\varepsilon_1 + \varepsilon_1\, d\,\varepsilon_2' - \varepsilon_1'\, d\,\varepsilon_2 - \varepsilon_2\, d\,\varepsilon_1) \tag{10a}$$

$$d\,|\,\varepsilon_1\,| = (d\,\varepsilon_2' - d\,\varepsilon_2). \tag{10b}$$

(10) in (9) eingesetzt ergibt:

$$d\varepsilon_1{}^0 = \frac{1}{\varepsilon_2' - \varepsilon_2}\,[\varepsilon_2'\, d\varepsilon_1 - \varepsilon_2 d_1' + (\varepsilon_1 - \varepsilon_1{}^0)\, d\varepsilon_2' + (\varepsilon_1{}^0 - \varepsilon_1')\, d\varepsilon_2]. \tag{11}$$

Nimmt man an, daß alle Messungen mit dem gleichen Fehler behaftet sind, also:

$$d\varepsilon_1 = d\varepsilon_2 = d\varepsilon_1' = d\varepsilon_2' = d\varepsilon \tag{11a}$$

dann erhält man alle Fehler absolut genommen:

$$d\varepsilon_1{}^0 = \frac{d\varepsilon}{\varepsilon_2' - \varepsilon_2} \cdot (2\,\varepsilon_1{}^0 + \varepsilon_2' + \varepsilon_2 - \varepsilon_1 - \varepsilon_1'). \tag{11b}$$

Eine analoge Gleichung erhält man für die gekoppelte 2. Komponente:

$$d\varepsilon_2{}^0 = \frac{d\varepsilon}{\varepsilon_1' - \varepsilon_1} \cdot (2\,\varepsilon_2{}^0 + \varepsilon_1 + \varepsilon_1' - \varepsilon_2' - \varepsilon_2). \tag{11c}$$

Für die Forderung $d\varepsilon_1{}^0 \ll 1$ und $d\varepsilon_2{}^0 \ll 1$ erhält man neben der trivialen Bedingung $d\varepsilon \ll 1$ (d.h. große Meßgenauigkeit) noch

$$\begin{aligned} &\text{a: } \varepsilon_2' - \varepsilon_2 \gg 1 \quad \text{und} \quad \varepsilon_1 - \varepsilon_1' \gg 1. \\ &\text{b: } (2\,\varepsilon_1{}^0 + \varepsilon_2' + \varepsilon_2 - \varepsilon_1' - \varepsilon_1) = \text{Minimum} \\ &\text{und: } (2\,\varepsilon_2{}^0 + \varepsilon_1 + \varepsilon_1' - \varepsilon_2' - \varepsilon_2) = \text{Minimum}. \end{aligned}$$

Diese Bedingungen sind offensichtlich dann am besten erfüllt, wenn die beiden benutzten Mischungen sich in ihrer Zusammensetzung so weit wie möglich unterscheiden. Für Eichzwecke sollten also bereits möglichst weitgehend angereicherte Substanzen benutzt werden. Es erscheint ferner günstig, die einzelnen Messungen mehrmals zu wiederholen, damit durch Mittelung die $d\varepsilon$ Werte so klein wie möglich gehalten werden können. Für Mischungen der Zusammensetzung, wie sie oben als Beispiel benutzt worden sind, ist es günstiger, die Prozentgehalte mit bereits gewonnenen Eichwerten zu berechnen (vgl. 2). Es sei an dieser

Stelle noch erwähnt, daß allgemein bei quantitativen Infrarotbestimmungen selbst unter günstigsten Voraussetzungen die Einzelmessung mit einem Fehler bis zu 4% belastet sein kann[4].

Zusammenfassung

Um von der Verwendung von Eichsubstanzen, insbesondere bei der quantitativen Kautschukisomerenanalyse, unabhängig zu sein, wurde ein Verfahren erarbeitet, mit dem es möglich ist, die 1,2-, 1,4 cis- und 1,4 trans-Isomeren im Kautschuk ohne die bisher übliche Anwendung von Olefinen als Eichsubstanzen quantitativ zu bestimmen. Hierzu werden von drei Kautschukproben Verdünnungsreihen hergestellt, aus den IR-Spektren der Verdünnungsproben durch Anwendung eines modifizierten Basislinien-Verfahrens fiktive, auf $c = 0$ extrapolierte Extinktionskoeffizienten ermittelt und durch mathematische Kopplung der so erhaltenen Extinktionskoeffizienten mit Hilfe der Determinantenrechnung die tatsächlichen Extinktionskoeffizienten, d. h. die Extinktionskoeffizienten der Reinisomeren bzw. die Molprozente der Isomeren in den einzelnen Proben berechnet. Das beschriebene Verfahren läßt sich außer auf die Kautschukanalyse auch auf die quantitative Untersuchung anderer Substanzgemische anwenden, ohne daß die Extinktionskoeffizienten der Reinkomponenten vorher zu bestimmen sind.

Literatur

[1] Binder, J. L.: Analyt. Chemistry **26**, 1877 (1954); vgl. diese Z. **150**, 123 (1956). — [2] Hampton, R. R.: Analyt. Chemistry **21**, 923 (1949); vgl. diese Z. **131**, 124 (1950). — [3] Hart, E. J., u. A. V. Meyer: J. Amer. chem. Soc. **7**, 1980 (1949). — [4] Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie, Bd. III 2, G. Thieme Verlag Stuttgart 1955, S. 870. — [5] Lie, T. S., I. M. Kolthoff u. M. A. Mairs: J. Polymer Sci. **3**, 66 (1948). — [6] Pirlot, G.: Bull. Soc. chim. Belgique **58**, 28 (1949); vgl. diese Z. **132**, 361 (1951). — Richardson, W. S.: J. Polymer Sci. **13**, 229 (1954).

Dr. W. Kimmer, i. VEB Chem. Werke Buna, Schkopau über Merseburg

---

Zur Methylgruppenbestimmung in Polyäthylen

Von

Marianne Rohmer

Mit 6 Textabbildungen

(Eingegangen am 20. April 1959)

Im Zusammenhang mit der Frage nach der Struktur der Polyäthylene wird immer wieder die Frage nach der Anzahl der Methylgruppen gestellt, da das Zahlenverhältnis der Methylgruppen zu den Methylengruppen einen Anhaltspunkt für die Verzweigung des Polyäthylens geben kann

und letztere sicher einen erheblichen Einfluß auf das mechanische Verhalten des Polymeren hat. Bei den Niederdruckpolyäthylenen, die nur geringfügig verzweigt sind, ist ein äußerst niedriger Methylgehalt zu erwarten. Bei einem völlig unverzweigten Produkt, das sich aus Molekülen des Typs

$$CH_3-CH_2-CH_2-(CH_2)_x-CH_2-CH=CH_2$$

zusammensetzt und ein Zahlenmittel-Molekulargewicht von 5000 hat, ist der Methylgehalt nur 0,28 CH_3/100 CH_2.

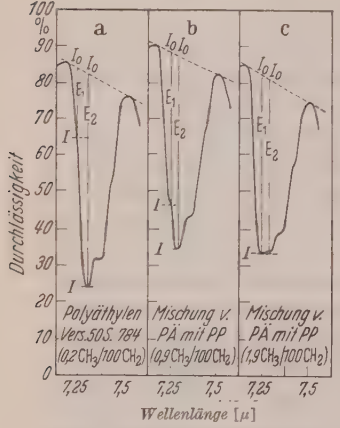


Abb. 1. Methyl- und Methylengruppenabsorption von Kohlenwasserstoffen im 7 μ-Bereich

Zur Methylgruppenbestimmung der Kohlenwasserstoffe kann man bekanntlich den Absorptionsbereich bei 1375 cm^{-1} verwenden (Abb. 1). SLOWINSKI, WALTER u. MILLER[1] führen die Methylgruppenbestimmung durch, indem sie das Verhältnis der Absorption bei 7,25 μ (CH_3) zur Absorption bei 7,30 μ (CH_2) bestimmen. Sie stellten eine Eichkurve für diese Bestimmung mit Octacosan ($C_{28}H_{58}$), Hexatriacontan ($C_{36}H_{74}$) und Octapentacontan ($C_{58}H_{118}$) auf. Sie erhalten beim Auftragen der CH_3-Gruppen gegen das Extinktionsverhältnis der 7,25/7,30 μ-Absorption eine Eichgerade (Abb. 2). Aus dieser entnimmt man, daß bei einem Extinktionsverhältnis von 0,35 keine Methylgruppen mehr vorliegen. Bei sehr hochmolekularen Niederdruckpolyäthylenen werden jedoch Extinktionswerte unter 0,35 gefunden.

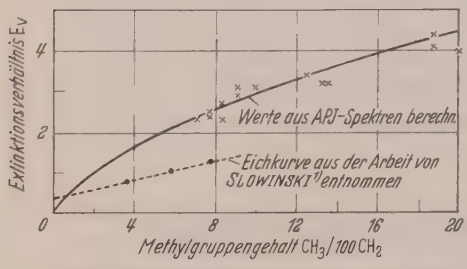


Abb. 2. Beziehung zwischen der Absorption bei 7,25 μ und dem Methylgruppengehalt von Kohlenwasserstoffen

Das heißt, daß die Eichung von SLOWINSKI u. Mitarb.[1] bei niedrigem Methylgehalt nicht mehr anwendbar ist. Es ist unmöglich, mit Sicherheit wohldefinierte, molekulareinheitliche Paraffine oder Olefine zu synthetisieren. Auf der Suche nach einer Möglichkeit zur direkten Eichung der Bestimmung kleiner Methylgehalte bot sich das Polypropylen an. Es wurde von der Überlegung ausgegangen, daß Polypropylen insofern ein wohldefiniertes Hochpolymeres ist, als bei ihm jeweils auf eine CH_2-Gruppe eine CH_3-Gruppe trifft. Man kann leicht aus Niederdruckpolyäthylenpulver mit Polypropylenpulver Mischungen mit beliebigem Methylgruppengehalt herstellen.

Experimenteller Teil

Zur Aufstellung der Eichkurve wurden Mischungsreihen mit jeweils 100 g PÄ-Pulver und 0,5—10 g PP-Pulver im Starmix hergestellt. Diese PP-Mengen entsprechen einem CH_3-Gehalt von 0,2—3,2 $CH_3/100\ CH_2$, unter der Voraussetzung, daß der CH_3-Gehalt des verwendeten PÄ vernachlässigt werden kann. Aus den Ergebnissen einer Mischungsreihe kann man dann Rückschlüsse auf den ursprünglichen CH_3-Gehalt des PÄ ziehen, indem man das aus dem IR-Spektrum ermittelte Extinktionsverhältnis gegen den CH_3-Gehalt aufträgt und auf das Extinktionsverhältnis Null extrapoliert. (Abb. 3) Der sich hierbei ergebende Schnittpunkt im negativen Ast der $CH_3/100\ CH_2$-Achse ist der gesuchte Wert. Es wurden zwei Mischungsreihen aufgestellt mit einem PÄ mit der Viscositätszahl 17 dl/g und einem PÄ mit der Viscositätszahl 3,3 dl/g.

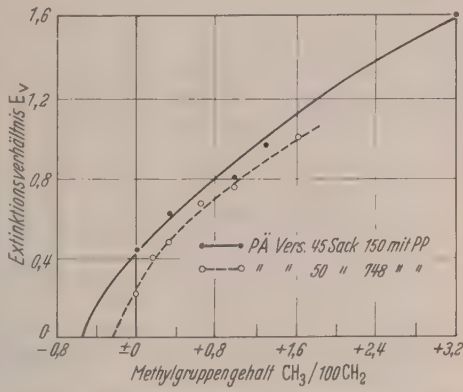


Abb. 3. Ermittlung des Methylgruppengehaltes von PÄ

In Tab. 1 ist das Ergebnis dieser Versuchsreihen vorweggenommen:

Tabelle 1

g PP	PÄ	Für erste Eichkurve		Endgültige Eichung	
		$CH_3/100\ CH_2$	E_v	$CH_3/100\ CH_2$	E_v
—	Mischung mit je	unbekannt	0,22	0,25	0,22
0,5	100 g PÄ dessen	0,17	0,40	0,42	0,40
1,0	$[\eta] = 17$	0,33	0,48	0,58	0,48
2,0		0,66	0,67	0,91	0,67
3,0		0,99	0,75	1,24	0,75
4,0		1,31	0,96	1,56	0,96
5,0		1,64	1,00	1,89	1,00
—	Mischung mit je	unbekannt	0,44	0,55	0,44
1,0	100 g PÄ dessen	0,33	0,62	0,88	0,62
3,0	$[\eta] = 3,3$	0,99	0,80	1,54	0,80
5,0		1,31	0,96	1,86	0,96
10,0		3,22	1,62	3,77	1,62

Praktisch werden die Messungen folgendermaßen durchgeführt:

Aus den verschiedenen PÄ-PP-Mischungen werden in einer heizbaren Presse Folien von ungefähr 0,3 mm Dicke hergestellt. Diese werden zwischen die NaCl-Fenster einer heizbaren Küvette gebracht und im Substanzstrahl des Spektrographen auf ungefähr 100 C erhitzt. Dann wird das IR-Spektrum zwischen 7 und

7,5 μ aufgenommen. Die Auswertung erfolgt anschließend nach der Grundlinienmethode, indem die Absorptionsminima bei 7 bzw. 7,5 μ durch ihre gemeinsame Tangente verbunden werden. Das als Maßzahl für den Methylgehalt dienende Extinktionsverhältnis E_v wird nach folgender Gleichung berechnet:

$$E_v = E_{7,25} : E_{7,30}$$

Darin ist $E_{7,25}$- die Extinktion bei 7,25 μ und $E_{7,30}$ diejenige bei 7,30 μ.

Eine genaue Einstellung der Schichtdicke ist nicht erforderlich, da dieses Verfahren durch die Bildung des Extinktionsverhältnisses unabhängig von der Schichtdicke ist. Die genaue Einstellung der Meßtemperatur ist ebenfalls unnötig. Diesbezüglich wurden Versuche bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Wie Tab. 2 zeigt, ist das Extinktionsverhältnis von ungefähr 90°C an annähernd konstant.

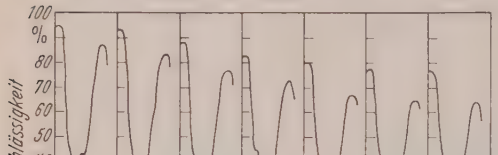


Abb. 4. Temperaturabhängigkeit der 7,5 μ-Absorption von PÄ

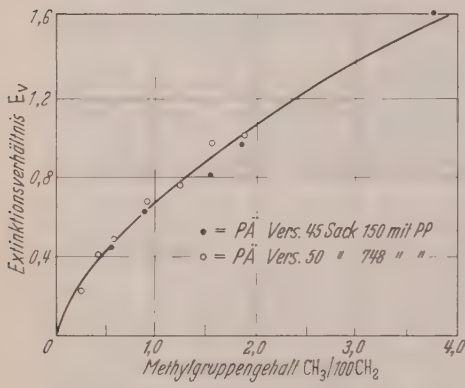


Abb. 5. Eichkurve zur Methylgruppenbestimmung von PÄ

Tabelle 2

Temperatur °C	E_v	Temperatur °C	E_v
25	0,68	115	0,57
35	0,61	135	0,55
60	0,61	145	0,59
90	0,58	150	0,57

Man arbeitet am besten in der Gegend von 100°C, da bei geringen Methylgehalten bei dieser Temperatur die Schulter bei 7,25 μ am besten ausgeprägt ist. Bei höherer Temperatur nimmt die Gesamtdurchlässigkeit der Probe ab und die Auswertung wird erheblich erschwert. (Abb. 4.)

Diskussion der Ergebnisse

Das hier beschriebene Eichverfahren für die Methylgruppenbestimmung führt zu einer Eichkurve, die im Gegensatz zu der von SLOWINSKI u. Mitarb.[1] aufgestellten, durch den Nullpunkt geht (Abb. 5). Das sollte man an und für sich auch erwarten, da bei Kohlenwasserstoffen ohne CH_3-Gruppe, z.B. den Diolefinen mit beidseitig endständiger C = C-Gruppe, die Absorption bei 7,25 μ vollkommen fehlt. Dabei wird E_v gleich Null. Zur Kontrolle der vorliegenden Ergebnisse wurde eine Anzahl von Paraffin- und Olefinspektren aus dem vom Amerikanischen Petroleum-Institut

herausgegebenen Spektrenkatalog (API-Spektren) ausgewertet. Die Ergebnisse dieser Auswertung zeigt Tab. 3.

Tabelle 3

Verbindung	API-Spekt.-Nr.	CH_3 / 100 CH_2	E_v
7-n-Hexyltridecan . . .	400	20.0	4.0
4-n-Propylheptadecan .	401	18.8	4.4
5-n-Butylhexadecan . .	402	18.8	4.1
9-n-Octylheptadecan . .	1481	13.6	3.2
n-Heptadecan	397	13.3	3.2
n-Octadecan	398	12.5	3.4
1-Dodecen	1702	10.0	3,1
1-Tridecen	476	9.1	3.1
1-Tridecen	1580	9.1	2.9
1-Tetradecen	1581	8.3	2.7
1-Tetradecen	1703	8.3	2.3
1-Pentadecen	477	7.7	2.4
1-Pentadecen	1582	7.7	2.5
1-Hexadecen	1583	7.1	2.3

In Abb. 6 wurde das Extinktionsverhältnis gegen den Methylgruppengehalt in doppelt logarithmischem Maßstab aufgetragen; dabei wurden die aus den PP- und PÄ-Mischungen gewonnenen Daten als Ringe und die aus den API-Spektren berechneten Daten als Kreuzchen eingezeichnet.

Durch alle Punkte läßt sich zwanglos eine Gerade legen, die als Eichgerade für die Methylgruppenbestimmung verwendet werden kann.

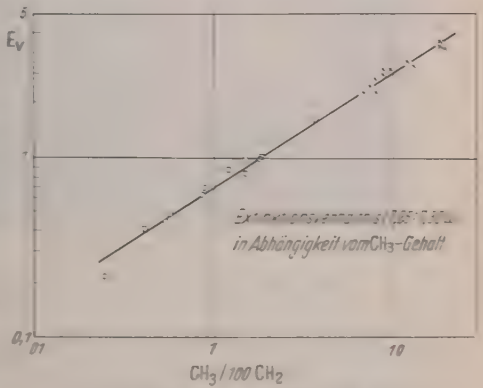


Abb. 6. Extinktionsverhältnis (7,25 : 7,30 μ) in Abhängigkeit vom CH_3-Gehalt

Mit der hier beschriebenen Methode wurde der Methylgruppengehalt einer Anzahl von PÄ verschiedenen Typs und Polymerisationsgrades bestimmt. Wie Tab. 4 zeigt, unterscheiden sich die Niederdruckpolyäthylene in ihrem Methylgruppengehalt erheblich. Er nimmt mit steigendem Polymerisationsgrad ab, wie man das bei einem wenig verzweigten PÄ erwarten sollte.

Der Direktion der Farbenfabriken AG. sei an dieser Stelle Dank gesagt, daß sie die Genehmigung zur Veröffentlichung dieser Arbeit gegeben hat, die in ihren Labors durchgeführt worden ist.

Tabelle 4

Polyäthylen-Typ	$[\eta]$ dl/g	CH_3/100 CH_2
Eastman Tenite Polyethylene 818 F (Hochdruck-PÄ) . . .	1,1	2,0
Marlex 50.	2,0	0,6
Ziegler-PÄ	3,3	0,5
Ziegler-PÄ	1,5	0,6
Ziegler-PÄ	17	0,2
Ziegler-PÄ	20	0,2
Ziegler-PÄ	25	0,3
Ziegler-PÄ	11	0,4
Ziegler-PÄ	8,7	0,4
Ziegler-PÄ	5,2	0,7
Ziegler-PÄ	11	0,2
Ziegler-PÄ	12	0,3
Ziegler-PÄ	12,5	0,4
Ziegler-PÄ	13	0,3

Literatur

[1] Slowinski, E. J., H. Walter u. R. L. Miller: J. Polymer. Sci. **19**, 353 (1956).

Dr. Marianne Rohmer, Tegernheim bei Regensburg, Haus Nr. 171

Aus dem Ammoniaklaboratorium der Badischen Anilin- & Sodafabrik Ludwigshafen (Rhein)

Die Bestimmung des Methylgruppen-Gehaltes in Polyäthylen*

Von

H. Günzler

Mit 1 Textabbildung

(Eingegangen am 3. Juni 1959)

Die von Slowinski u. Mitarb.[3] beschriebene Methode zur Bestimmung des Methylgruppengehaltes in Polyäthylenproben bietet den Vorteil, daß eine Schichtdickenmessung umgangen wird, indem das Extinktionsverhältnis E_{CH3}/E_{CH2} zur Berechnung benutzt wird.

Wegen der Abhängigkeit des Extinktionskoeffizienten E_{CH2} von der Kristallinität muß die Probe im geschmolzenen Zustand, also bei erhöhter Temperatur, gemessen werden. Dadurch wird das Verfahren für die routinemäßige Durchführung von Serienanalysen verhältnismäßig

* Diskussionsbemerkung zur Arbeit von Dr. M. Rohmer[2].

kompliziert und zeitraubend. Wir griffen deshalb auf die Methode von Bryant u. Voter[1] zurück, bei der nur die Extinktion der CH_3-Bande bei 1378 cm^{-1} bestimmt wird:

$$CH_3/100\,C = k \cdot \frac{E_{1378}}{\varrho \cdot d} - \varepsilon_{PM}. \qquad (1)$$

Hierbei ist: d = Schichtdicke; ϱ = Dichte der Probe; ε_{PM} = Extinktionskoeffizient von Polymethylen bei 1378 cm^{-1}; k = von den apparativen Bedingungen abhängiger Faktor.

Die Messungen können nach diesem Verfahren bei Raumtemperatur an Folien mit bekannter Schichtdicke vorgenommen werden. Bedingung

Abb. 1. Schichtdickenmeßgerät*

* Das Gerät wurde entwickelt von der Fa. Industrieberatung i. Fr. d. Physik, Köln.

für die unbedenkliche Anwendbarkeit der Methode ist allerdings eine genügend hohe Genauigkeit der Schichtdickenbestimmung. Bei Verwendung von Meßschrauben oder anderen mechanischen Dickenmeßgeräten sind an elastischem Material durch ungleichmäßigen Meßdruck beträchtliche subjektive Fehler zu befürchten. Wir benutzen aus diesem Grund zur Dickenmessung das Prinzip der β-Strahlenabsorption (Abb. 1). Die von einer geeigneten Strahlungsquelle emittierte β-Strahlung wird von der Folie geschwächt, was eine meßbare Veränderung des Empfängerstromes bewirkt. Die Strahlenschwächung ist vom Gewicht der Flächeneinheit, für Folien gleicher Dichte also von der Schichtdicke, abhängig. Ein Flächengewicht von 0,1 mg/cm^2 entspräche bei einem Polyäthylen

von der Dichte $\varrho = 1$ einer Schichtdicke von 1 μ, d. h. Flächengewicht und Schichtdicke sind in diesen Einheiten zahlengleich. Genaue Messungen erfordern noch eine Korrektur des vom Meßgerät abgelesenen Wertes entsprechend der jeweiligen, zwischen 0,92 und 0,96 liegenden Dichte der Probe. Geeicht wurde das Instrument mit Hilfe von Polyäthylenfolien, deren Oberflächen ein besonders hohes Reflexionsvermögen zeigten und deren Schichtdicken infolgedessen durch Interferenzmessung mit dem IR-Spektrometer sehr genau bestimmt werden konnten.

Den Faktor k in Gl. (1) bestimmten Bryant u. Voter[1] durch Messungen an definierten höheren Paraffinen in der Schmelze unter Berücksichtigung, daß $\frac{\varepsilon_{1378\,(\text{fest})}}{\varepsilon_{1373\,(\text{fl.})}} = 1{,}6$ ist. Sie fanden bei Verwendung eines NaCl-Prismas $k = 0{,}150$.

Die Erhöhung des Auflösungsvermögens durch Einsatz eines CaF_2-Prismas bewirkte eine etwas bessere Trennung der Banden bei 1378 cm^{-1} und 1369 cm^{-1} und damit eine Steigerung der Meßgenauigkeit ($k = 0{,}113$). Unter Zuhilfenahme eines Gitterspektrometers (Perkin-Elmer, Modell 13 G) prüften wir, ob unter extremen Bedingungen eine noch bessere Aufspaltung zu erreichen ist. Bei einer spektralen Spaltbreite von etwa 0,5 cm^{-1} erzielten wir jedoch im Vergleich mit dem CaF_2-Prisma eine nur geringfügige Verbesserung der Auflösung. In den mit einem CaF_2-Prisma gemessenen Spektren erhielt man demnach schon nahezu die wahre Form der CH_3-/CH_2-Bandengruppe.

Viel besser als durch die Erhöhung des Auflösungsvermögens läßt sich durch Kompensation mit einem Keil aus sehr hochmolekularem Niederdruck-Polyäthylen bzw. Polymethylen eine Erhöhung der Genauigkeit und Empfindlichkeit erreichen. Nach einer von Willbourn[4] beschriebenen Methode werden die Banden der CH_2-Gruppen bei 1369 cm^{-1} und 1353 cm^{-1} auskompensiert. Durch eine Nachprüfung konnten wir bestätigen, daß man auf diese Weise leicht eine völlig ungestörte CH_3-Bande erhalten kann. Die Erfassungsgrenze liegt bei dieser Arbeitsweise noch unter 0,05 CH_3/100 C, während nach dem Verfahren von Bryant u. Voter Methylgruppengehalte unter 0,3 CH_3/100 C nicht mehr meßbar sind.

Literatur

[1] Bryant, W. M. D., and R. C. Voter: J. Amer. chem. Soc. **75**, 6113 (1953). — [2] Rohmer, M.: diese Z. **170**, 147 (1959). — [3] Slowinski, E. J., u. R. L. Miller: J. Polymer. Sci. **19**, 353 (1956). — [4] Willbourn, A. H.: J. Polymer. Sci. **34**, 569 (1959).

Dr. H. Günzler, Ludwigshafen, Sternstraße 161

Aus dem Institut für Chemische Technologie der Technischen Hochschule Braunschweig und dem Institut für Brennstoffchemie und Brennstofftechnik der Bergakademie Clausthal

Quantitative Infrarot-Messungen an Polyvinylchlorid-Weichmacher-Systemen

Von
H. Luther, H. Meyer und H. Loew*

Mit 4 Textabbildungen

(Eingegangen am 25. Juni 1959)

Die Weichmacher-Wanderung und -Flüchtigkeit sind unter grundsätzlichen und technologischen Gesichtspunkten verschiedentlich untersucht worden[1,3,5,7,9,10]. Analytisch wurden sie unter anderem durch Bestimmung der Gewichtsveränderung oder durch Messung der Brechungsindices verfolgt. Auf Grund früherer Untersuchungen über Wechselwirkungen in Polyvinylchlorid-Weichmacher-Systemen[4] entwickelten wir eine infrarotspektroskopische Methode zur Konzentrationsbestimmung von Weichmachern (WM) in Polyvinylchlorid (PVC), mit der wir Konzentrationsänderungen der WM in PVC unter verschiedenen äußeren Bedingungen verfolgen konnten.

A. Die Substanzen

Nachdem wir an etwa 70 verschiedenen PVC-Sorten die allgemeinen Gesetzmäßigkeiten von PVC-Spektren festgelegt hatten, setzten wir bei unseren Untersuchungen in einer Reihe von Suspensionspolymerisaten der K-Werte 50—120 vor allem Produkte des K-Wertes 70 ein.

Bei den WM beschäftigten wir uns besonders mit der homologen Reihe der Phthalsäureester vom Dimethyl- bis zum Didecylphthalat. Phosphor- und Sebacinsäureester analysierten wir dann mutatis mutandis nach der für die Phthalate entwickelten Methode.

B. Die Meßtechnik

1. Geräte

Die Messungen der Infrarotspektren führten wir an einem Infrarotspektrometer „Perkin-Elmer 21" mit Flußspat-, Steinsalz- und Kaliumbromid-Prisma bei normalem Spaltprogramm (927) durch. Für mikroskopische Infrarotaufnahmen in PVC-WM-Folien verwendeten wir das Spiegelmikroskop mit dem Spektrometer 13-U der Firma Perkin-Elmer.

* Auszugsweise vorgetragen von H. Loew.

2. Probenvorbereitung

Die PVC- und PVC-WM-Folien von 5—14 μ Stärke stellten wir im wesentlichen nach einer schon früher angegebenen Methode her[4,12]. Dabei gossen wir Tetrahydrofuranlösungen bekannter PVC- und WM-Gehalte auf ein in Metallrahmen fest eingepaßtes Steinsalz-Fenster (Abb. 1). Durch Füllung des von Fenster und Oberrahmen gebildeten Troges mit festgelegten Lösungsmengen bekannter Konzentration wurde die Substanzmenge aufgebracht, die zur Erzielung der gewünschten Schichtdicke notwendig war. Das Lösungsmittel wurde durch Bestrahlung mit einem Infrarotstrahler unter gleichzeitiger Heizung auf einer Koflerbank abgetrieben.

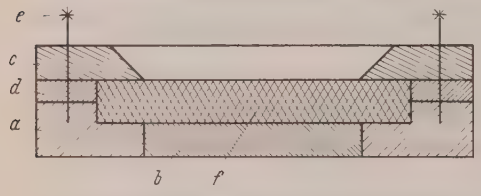


Abb. 1. Küvette für Gießfolien. *a* Unterrahmen, *b* Mittelstück, *c* Oberrahmen, *d* Zwischenring, *e* Halteschrauben, *f* Steinsalzfenster

Dabei muß darauf geachtet werden, daß die Verdampfung einerseits nicht zu rasch, andererseits aber auch nicht zu langsam vor sich geht. Im ersten Fall kann sich die Lösung trotz der Heizung durch den Entzug der Verdampfungswärme örtlich so stark abkühlen, daß sich der Kunststoff flockig ausscheidet und Wasserdampf der Luft kondensiert wird. Das führt zu einer teilweisen Entgelierung des Systems und zu Konzentrationsunterschieden in der Folie. Unebenheiten in der Oberfläche beeinflussen außerdem die optischen Eigenschaften ungünstig. Im zweiten Fall zersetzt sich ein Teil des Lösungsmittels. Diese Tendenz ist bei Tetrahydrofuran und Ketonen besonders stark. Die gebildeten Zersetzungsprodukte sind meist auch nicht mehr im Vakuum aus den Folien abzupumpen. Aus Tetrahydrofuran entstandene Verbindungen machen sich vor allem durch eine Bande bei 1060 cm^{-1} bemerkbar. Auch in Veröffentlichungen und Spektrenkatalogen finden sich immer noch Kunststoffspektren, in denen Lösungsmittelbanden fälschlicherweise als substanzeigen angegeben werden.

Die getrockneten Folien wurden entweder nach Entfernung des Mittelstücks der Gießvorrichtung mit ihr in den Strahlengang des Spektrometers gebracht oder auf dem Fenster vom Gießrahmen gelöst und dann spektroskopiert.

Für die mikroskopischen Messungen an 1—3 mm starken, weichgemachten PVC-Fellen stellten wir senkrecht zu Fläche der Platten Mikrotomschnitte (Mikrotom 1200a der Firma Leitz, Wetzlar) her. Ihre Dicke betrug 20—30 μ bei einer der Fellstärke entsprechenden Breite, über die von 20 zu 20 μ Infrarotspektren gemessen wurden.

3. Polyvinylchlorid-Spektren

Eine Gegenüberstellung von PVC- und WM-Spektren zeigte[12], daß die einer Deformationsschwingung der CH_2-Gruppen zuzuordnende Bande im Spektrum des PVC bei 1430 cm^{-1} in den Spektren von PVC-WM-Systemen am wenigsten durch Banden der untersuchten WM überlagert wurde. Bei gleichem K-Wert des PVC war ihre Lage und

Intensität unabhängig von der Herkunft des Kunststoffs; in PVC-WM-Lösungen folgte sie dem Lambert-Beerschen Gesetz. Ihren auf die Monomerenkonzentration* bezogenen maximalen Extinktionskoeffizienten ermittelten wir aus einer großen Zahl von Spektren verschiedener PVC-Sorten mit K-Werten um 70. Es ergab sich für

$$PVC_{1430}: \varepsilon_{max} = 1{,}2 \cdot 10^4 \pm 5\%; \ (cm^2/Mol). \qquad (1)$$

Wir benutzten diese Bande in unseren weiteren Untersuchungen über die Struktur des PVC und über Konzentrationsänderungen der WM als inneren Standard. So bezogen wir die Extinktionen einiger starker PVC-Banden von 41 Suspensions- und 15 Emulsionspolymerisaten des K-Wertes 70 auf die Extinktion dieser Bande. Wir erhielten die in Tab. 1 mit ihren Standardabweichungen angegebenen Mittelwerte für die beiden Polymerisatgruppen.

Die gefundenen Abweichungen liegen in dem durch Meßfehler bedingten Bereich. Die Spektren unterscheiden sich also nicht wesentlich von einander. Nur die Bande bei 1195 cm^{-1} zeigt für die

Tabelle 1. *Relative Extinktionen einiger PVC-Banden bei gleichen K-Werten*

Polymerisat	Relative Bandenextinktion bei cm^{-1}								
	2900	1430	1330	1260	1195	1095	960	830	685
Suspension	0,47	1,0	0,77	1,26	0,44	0,46	0,73	0,20	0,54
	0,03		0,05	0,05	0,03	0,03	0,03	0,03	0,06
Emulsion	0,50	1,0	0,77	1,26	0,58	0,48	0,71	0,20	0,53
	0,03		0,05	0,05	0,05	0,05	0,03	0,03	0,05
PVC-PÄT	1,17	1,0	0,76	1,28	0,47	0,44	0,69	0,24	0,53

beiden Polymerisatgruppen außerhalb der Fehlergrenze liegende Unterschiede. Das Intensitätsverhältnis der Bande 1195 zu 1095 cm^{-1} liegt für Suspensionspolymerisate dicht unter 1 und für Emulsionspolymerisate über 1. Ein seit einiger Zeit hergestelltes Weich-PVC[2] zeigt stärkere Veränderungen im Spektrum (Tab. 1, letzte Zeile).

Merkliche Unterschiede der Bandenintensitäten beobachteten wir auch bei PVC verschiedener K-Werte**. Besonders auffällig waren sie bei den C-H-Valenzschwingungen, die mit steigendem K-Wert relativ zu den anderen Banden zunahmen. Daher war zu befürchten, daß auch die CH_2-Deformationsschwingung nicht konstant und als Bezugsfrequenz nicht mehr zu verwenden wäre. Die Bande der C-Cl-Schwingung bei 685 cm^{-1} zeigte aber eine gute Konstanz der auf 1430 cm^{-1} bezogenen

* Die Konzentration wurde stets in Mol/ml eingesetzt.

** Für die Überlassung dieser Proben danken wir der Wacker-Chemie, München.

Bandenintensität. Die Stärke der Bezugsbande wird also kaum durch die Spektrenänderung beeinflußt. Tab. 2 enthält einige der gemessenen relativen Intensitäten.

Eine ähnliche Intensitätssteigerung der C-H-Valenzschwingungsbande beobachteten wir bei dem bereits erwähnten Weich-PVC (Tab. 1) mit

Tabelle 2. *Relative Bandenextinktionen einiger PVC-Banden bei verschiedenen K-Werten*

K-Wert	Relative Bandenextinktion bei cm^{-1}						Extinktionsverhältnis 2960/685
	2980	2960	2915	1260	1095	685	
50	0,24	0,46	0,08	1,34	0,42	0,52	0,90
70	0,30	0,50	0,09	1,26	0,44	0,52	0,96
97	0,33	0,55	0,14	1,23	0,45	0,52	1,06
119	0,40	0,67	0,26	1,20	0,50	0,50	1,34

einem dem normalen PVC entsprechenden Chlorgehalt von 56%. In diesem Falle hatte das Intensitätsverhältnis 2960/685 den Wert 2,1. Die Intensitätsänderung scheint also mit der gegenseitigen Anordnung der CH_2-Gruppen in den Polymeren zusammenzuhängen. Weitere Untersuchungen zu dieser Frage stehen noch aus.

4. Weichmacher-Spektren

a) C-H-Frequenz der Phthalsäureester

Die Lage der Infrarotbanden von Phthalsäureestern haben wir schon früher behandelt[4]. Hier wollen wir auf einige für analytische Arbeiten wichtige Ergebnisse bei Intensitätsmessungen eingehen.

In der homologen Reihe der n-Alkyl-phthalsäureester sollten die Extinktionskoeffizienten von Banden der Gruppen, die durch eine Änderung der Kettenlänge nicht betroffen werden, für alle Glieder der Reihe konstant sein, wenn die Einführung neuer Methylengruppen in die Seiten nicht inter- oder intramolekulare Wechselwirkungen beeinflußt. Es handelt sich dabei unter anderem um folgende Gruppenfrequenzen: 740 cm^{-1} (γ-C-H-Schwingung) für Aromaten, 1380 cm^{-1} für Methylgruppen und etwa 1728 cm^{-1} für Estergruppen. Die Extinktionskoeffizienten von CH_2-Banden (1460 und 2960 cm^{-1}) sollten dagegen der Kettenlänge proportional sein. Aus Messungen der Intensitätsverhältnisse entsprechender Schlüsselfrequenzen wäre demnach die Länge der Seitenketten abzuleiten.

Von den angegebenen Banden wird die der Estergruppen durch zwischenmolekulare Wechselwirkungen verändert; die Bande der CH_2-Deformationsschwingungen bei 1460 cm^{-1} wird von einer Aromatenfrequenz bei 1490 cm^{-1} und einer CH_3-Schwingungsbande bei 1450 cm^{-1}

überlagert. Auch die Bande der CH_2-Valenzschwingungen bei 2920 cm^{-1} ist nicht ungestört. Unsere Messungen zeigen jedoch, daß die maximale Extinktion des Bandenkomplexes bei 2960 cm^{-1} der Kettenlänge pro-

Tabelle 3. *Extinktionsverhältnisse und Extinktionskoeffizienten der C-H-Banden einiger Phthalsäureester*

Phthalsäureester	Dichte d_4^{20}	Extinktionsverhältnisse		Extinktionskoeffizienten ($\cdot 10^{-5}$)		
		$V_1: \frac{2960}{740}$	$V_2: \frac{2960}{1380}$	ε_{740}	ε_{2960}	ε_{1380}
Di-methyl-	1,190	0,20	—	1,52	0,30	—
Di-äthyl-	1,118	0,46	0,53	1,52	0,70	1,32
Di-n-butyl-	1,049	1,06	1,89	1,48	1,57	0,83
Di-n-pentyl-	1,025	1,40	—	1,50	2,10	—
Di-n-hexyl-	1,002	1,69	2,60	1,48	2,50	0,93
Heptyl-nonyl-	0,986	2,30	4,26	1,50	3,45	0,81
Di-n-octyl-	0,983	2,40	3,80	1,50	3,60	0,95
Di-n-nonyl-	0,975	2,55	4,63	1,50	3,82	0,83
Di-n-decyl-	0,970	2,95	5,10	1,50	4,43	0,87

portional ist und sich mit den Frequenzen bei 1380 und 740 cm^{-1} gut vergleichen läßt.

Wir bestimmten den Extinktionskoeffizienten der γ-C-H-Schwingungen bei 740 cm^{-1} sowohl in Substanz als auch in Schwefelkohlenstofflösungen bei Konzentrationen von 10^{-3} bis 10^{-4} Mol/ml. Wenn wir auf einen bei Lösungsmittel- bzw. Substanzkompensation gefundenen Untergrund bezogen, erhielten wir in beiden Fällen die gleichen Werte ($\varepsilon_{740}^{l} = 1{,}97 \cdot 10^5$ [cm²/Mol]). Wenn wir den Untergrund ohne Kompensation über das ganze Spektrum legten, waren die Werte in Reinsubstanz um etwa 30% niedriger ($\varepsilon_{740}^{b} = 1{,}5 \cdot 10^5$ [cm²/Mol]). In Tab. 3 sind die nach der zweiten Methode erhaltenen Zahlen angegeben. Für die Intensitäten der Banden bei 1380 und 2960 cm^{-1} spielte die Art der Untergrundführung keine wesentliche Rolle; die Untergrundlinien deckten sich noch weitgehend.

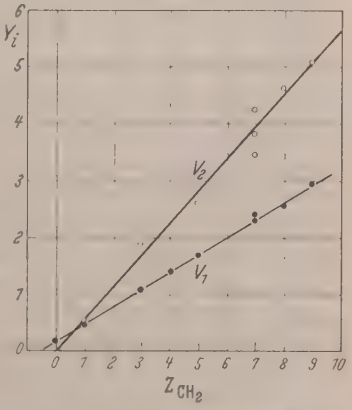


Abb. 2. Extinktionsverhältnisse V_1 E_{2960}/E_{740} und V_2 E_{2960}/E_{1380} über der Zahl der CH_2-Gruppen in den Seitenketten

Aus dem Extinktionsverhältnis E_{2960}/E_{740} (V_1) berechneten wir mit ε_{740} den Wert für ε_{2960} und schließlich aus E_{2960}/E_{1380} (V_2) und ε_{2960} den Wert für ε_{1380}. V_1 und V_2 sind in Abb. 2 über der Zahl der CH_2-Gruppen (Z_{CH_2}) in den Seitenketten aufgetragen. Es ergaben sich folgende Beziehungen:

$$Z_{CH_2} = 3{,}27 \cdot V_1 - 0{,}45; \quad (2)$$

$$\text{und } Z_{CH_3} = 1{,}79 \cdot V_2. \quad (3)$$

Die Standardabweichung der gemessenen von den errechneten Werten betrug für Gl. (2) $\pm$ 0,11 Z_{CH_2} und für Gl. (3) $\pm$ 0,2 Z_{CH_3}.

In diesem Zusammenhang ist ein Vergleich folgender drei isomerer Ester interessant: Heptyl-nonyl-, Di-äthylhexyl- und Di-n-octyl-phthalat (DOP). In den Werten für V_1 machte sich kein wesentlicher Unterschied bemerkbar, weil die Bande bei 2960 cm^{-1} erwartungsgemäß nicht auf die unterschiedliche Kettenlänge aber auch nicht merklich auf die Verzweigung anspricht. Anders war das Verhalten von V_2. Hier lag der für das Diäthylhexyl-phthalat gefundene Wert (3,46) unter dem des DOP (3,80), weil sich die Erhöhung der Zahl von CH_3-Gruppen auf die Bandenintensität bei 1380 cm^{-1} auswirkte. V_2 des Heptyl-nonyl-phthalats (4,26) war dagegen größer als bei DOP. Durch Messung von V_1 und V_2 sind also die drei Isomeren von einander zu unterscheiden.

b) C-O-Schwingungen der Phthalsäureester

In der bereits zitierten, früheren Arbeit[1] haben wir gezeigt, daß die Lage der „Esterbanden" von Phthalsäureestern bei etwa 1728 (Schwingungsform: $R-\overset{\overset{O}{\nearrow}}{C}-O-R'$), 1280 ($R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}\leftrightarrow O-R'$) und 1125 cm^{-1} ($R-\overset{\overset{O}{\nearrow}}{C}-O\leftrightarrow R'$) auf intra- und intermolekulare Einflüsse anspricht. Wir untersuchten daher bei unseren quantitativen Messungen, ob sich diese Wechselwirkungen auch in den Intensitäten der Banden ausdrückten.

Da wir bei den hohen Extinktionskoeffizienten der zu messenden Banden nur mit Flüssigkeitsfilmen der Reinsubstanzen arbeiten konnten, deren Stärke nicht vorzugeben war, bestimmten wir die gesuchten Extinktionskoeffizienten in gleicher Weise wie bei den C-H-Schwingungen aus den Extinktionsverhältnissen zu der Bande bei 740 cm^{-1}, deren Extinktionskoeffizient direkt bestimmt worden war. Die auf die Basislinie bezogenen Extinktionsverhältnisse und die mit $\varepsilon_{740} = 1{,}5 \cdot 10^5$ (cm^2 Mol) errechneten Extinktionskoeffizienten (ε-max) sind in Tab. 4 wiedergegeben. Die ε-max-Werte haben wir in Abb. 3 über der C-Zahl der Alkylketten aufgetragen. ε_{1728} und ε_{1280} zeigen einen ähnlichen Verlauf. Die Intensitäten nehmen vom Di-methyl- bis zum Di-n-propylester ab und steigen dann gleichmäßig mit zunehmender Kettenlänge. Bei den Werten von ε_{1125} ist dieses Verhalten weniger ausgeprägt: statt eines Abfalls beobachtet man eine Konstanz der ersten drei Werte.

Offenbar wirken sich hier mehrere Effekte aus:

1. Die Veränderung der intramolekularen Wechselwirkung, die sich auch in einer Frequenzverlagerung mit zunehmender Kettenlänge bemerkbar macht[4].

Tabelle 4. *Extinktionsverhältnisse und Extinktionskoeffizienten der C-O-Banden einiger Phthalsäureester*

Phthalsäureester	Extinktionsverhältnisse			Extinktionskoeffizienten ($\cdot 10^{-5}$)		
	$V_3: \frac{1728}{740}$	$V_4: \frac{1280}{1728}$	$V_5: \frac{1125}{2728}$	ε_{1725}	ε_{1280}	ε_{1125}
Di-methyl-	2,86	0,99	0,55	4,29	4,25	2,35
Di-äthyl-	2,58	0,99	0,62	3,88	3,84	2,40
Di-n-butyl-	2,67	0,96	0,68	4,00	3,84	2,70
Di-n-hexyl-	3,43	0,93	0,62	5,14	4,75	3,20
Di-n-heptyl-	3,84	0,92	0,61	5,76	5,30	3,50
Heptyl-nonyl-	4,35	—	—	6,54	—	—
Di-n-octyl-	4,22	0,90	0,59	6,34	5,70	3,75
Di-äthylhexyl-	4,53	0,90	0,55	6,80	6,11	3,75
Di-n-decyl-	5,06	0,88	0,57	7,60	6,65	4,30

2. Der bei Kettenverlängerung abnehmende Hyperkonjugationseinfluß der CH_3-Gruppe auf die Carboxylverbindungen.

3. Der steigende Störeinfluß einer Kombinationsschwingung des ortho-disubstituierten Benzols bei etwa 1748 cm^{-1} auf die mit der Kettenlänge von 1725 nach 1730 cm^{-1} wandernde C=O-Bande der Ester.

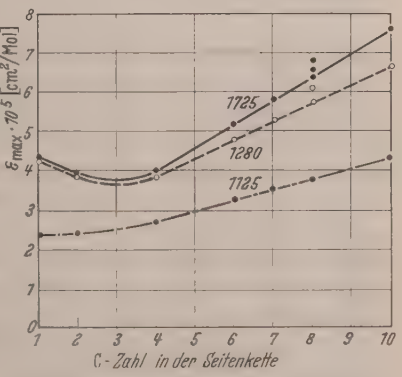


Abb. 3. Intensitäten von Valenzschwingungen der Estergruppen

Daß Sperrigkeit oder thermische Anregung der Alkylketten die intramolekularen Wechselwirkungen beeinflussen, zeigte sich einerseits bei einem Vergleich der Bandenintensitäten des DOP und des Di-äthyl-hexylphthalats, dessen Banden einen größeren Extinktionskoeffizienten haben, und andererseits in einer Intensitätserhöhung bei steigender Temperatur. Die schwächere Auswirkung der genannten Effekte auf die Bande bei 1125 cm^{-1} ist verständlich. Bei den anzunehmenden Resonanzstrukturen der Phthalsäureester[6] wird die entsprechende Schwingung von den intramolekularen Wechselwirkungen wenig beeinflußt.

Den nach anfänglicher Intensitätsgleichheit mit der Bande bei 1280 cm^{-1} zu beobachtenden stärkeren Intensitätsanstieg der Bande bei 1728 cm^{-1} erklären wir zum Teil mit ihrem „Aufgleiten" auf die erwähnte Kombinationsbande bei 1748 cm^{-1}, wenn sie sich unter Einfluß apolarer Lösungsmittel oder der Kettenverlängerung ins Kurzwellige verschiebt. Allerdings kann der Überlagerungsanteil in den Spektren der gemessenen Phthalate noch nicht sehr hoch sein. Das Bandenmaximum verschiebt sich zwischen Di-butyl- und Di-decylphthalat von 1727 auf 1730 cm^{-1}, d.h. nur im Bereich der Ausläufer der Störbande. Stärker muß sich die Störung bei Lösungen der Phthalate in apolaren Lösungsmitteln auswirken, da sich dann die WM-Frequenz mit ihrem Grenzwert von 1742 cm^{-1} bei unendlicher Verdünnung dem Maximum der Kombinationsbande stark nähert. In einer Mischreihe von Dioctylphthalat mit n-Decan bestimmten wir die maximalen Extinktionskoeffizienten der Bande bei 1729 cm^{-1}. Die in Tab. 5 angegebenen Extinktionskoeffizienten sind in Abb. 4 als Funktion des Phthalat-Molenbruches aufgetragen. Für einen Vergleich mit der konzentrationsabhängigen Frequenzverschiebung ($\Delta\nu$) haben wir die von uns gemessenen $\Delta\nu$-Werte von DOP in n-Hexan[4] auf Konzentrationen des DOP in n-Decan umgerechnet. Dabei setzten wir an, daß 1,67 Mol Hexan 1 Mol Decan entsprächen. Die Darstellung von $\Delta\nu$ in Abb. 4 läßt erkennen, daß $\Delta\nu$ der Intensitätsänderung annähernd proportional ist. Dabei sind folgende Punkte zu beachten:

Tabelle 5
Extinktionskoeffizienten in der Mischreihe DOP-Decan und umgerechnete Frequenzverschiebungen aus der Mischreihe DOP-Hexan[4]

Mol-Prozent DOP	Extinktionskoeffizient ε_{max} ($\cdot 10^{-5}$)	Frequenzverschiebung[4] $\Delta\nu$ (cm^{1-})
0,049	9,0	13
0,49	9,0	
1,0	8,98	
2.2	8,70	
2,8	8,40	
4,1	7,95	
4.7	7.80	3.6
6,7	7,55	
9,2	7,30	2,6
14,0	7,10	
18.0	6.97	1,8
33,6	6,88	1,2
42,5	6.86	
61,0	6,83	0,7
100,0	6,80	

Die Umrechnung auf ein anderes Lösungsmittel bedingt einen gewissen Fehler.

Der maximale Extinktionskoeffizient braucht dem integralen Wert als wahrem Maß des Übergangsmomentes nicht über den ganzen Konzentrationsbereich proportional zu sein. Formänderungen der Bande sind möglich. Die integralen Größen konnten wir mit keiner größeren Sicherheit messen, weil der Einfluß der Störbande bei 1748 cm^{-1} auch nur mit gewisser Willkür zu eliminieren gewesen wäre.

Der „Aufgleiteffekt" muß gerade bei der Konzentration merklich werden, bei der sich die Phthalatbande durch starke Änderung von $\Delta\nu/\Delta c$ der Störbande rasch nähert, d.h. etwa ab dem Molenbruch 0,15. Bei der Frequenzverschiebung ist die Wirkung einer „inneren" Lösung durch Kettenverlängerung etwa gleich der einer „äußeren" Lösung in einer äquivalenten Menge eines n-Paraffins. Wenn man einen ähnlichen Einfluß auf die Intensitätsänderung ($\Delta\varepsilon$) annimmt, so ergibt ein Vergleich von

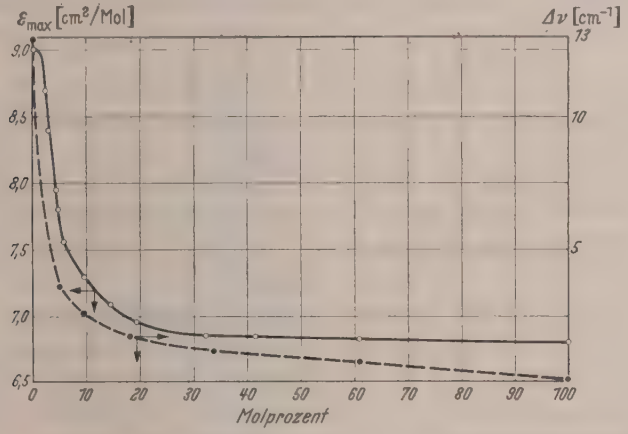


Abb. 4. Konzentrationsabhängigkeit von Frequenz und Intensität der Bande (1729) des Di-octylphthalats in Decan

$\Delta\varepsilon$ in der homologen Reihe der n-Alkylphthalate (Tab. 4, S. 161) mit $\Delta\varepsilon$ in der Mischreihe (Tab. 5) z. B. für das Di-octylphthalat, das durch Kettenverlängerung *direkt* und durch Zusatz einer äquivalenten Menge Decan *formal* in Di-decylphthalat umgewandelt wurde, einen Störanteil von etwa 10% an der Gesamtintensität[5]. Den gleichen Wert erhält man, wenn man die Differenz von ε_{1728} gegen ε_{1280} (Tab. 4) als Störanteil ansieht.

Das bei n-Propylphthalat beobachtete Intensitätsmaximum ist also nicht durch Störeffekte vorgetäuscht, sondern spricht eindeutig für eine besonders starke intramolekulare Wechselwirkung der funktionellen Gruppen: Kürzere Ketten stören durch sterische Hinderung und längere durch zunehmende innere Rotation die intramolekulare Assoziation. Die von Würstlin u. Klein[13] gemessenen Gelatinierungstemperaturen der Systeme PVC-Phthalsäureester zeigen ebenfalls ein ausgezeichnetes Verhalten des Propylphthalates. Nach unseren Ergebnissen dürfte dafür nicht nur das Verhältnis von polaren zu unpolaren Anteilen als solches, sondern vor allem der Umfang der Wechselwirkung zwischen den polaren Gruppen verantwortlich sein.

5. Spektren der Polyvinylchlorid-Weichmacher-Systeme

Die bei reinen Weichmachern und bei paraffinischen Lösungen der Weichmacher beobachteten Frequenz- und Intensitätsabhängigkeit der Esterbande von Kettenlänge und Konzentration ist in WM-PVC-Systemen wesentlich geringer und in dem technisch interessierenden Konzentrationsbereich von 0—50 Gewichtsprozent WM sogar zu vernachlässigen.

Im PVC wird die Bande mit zunehmendem Kunststoffgehalt nach längeren Wellen verlagert[4], dadurch verliert die Störbande ihren Einfluß.

Die Frequenzverschiebung als ein Maß der Wechselwirkung der Komponenten beträgt in dem genannten Konzentrationsbereich nur 1 (Diäthylphthalat) bis 3 cm^{-1} (Didecylphthalat). Daher war zu erwarten, daß auch die Intensitätsänderung klein bleiben würde. Zur Prüfung dieser Annahme nahmen wir die Spektren einer Anzahl von PVC-Folien mit bekannten und chemisch durch Verbrennung in Sauerstoff[8] überprüften Weichmacherkonzentrationen auf. Aus den gemessenen Extinktionsverhältnissen (V_6) von WM-Bande (E_{1728}) zu PVC-Bande (E_{1430}) mußten wir mit dem bekannten Extinktionskoeffizienten ε_{1430} und den vorgegebenen Konzentrationswerten die Extinktionskoeffizienten ε_{1728} auch ohne Messung der Schichtdicke berechnen können, wenn in dem interessierenden Konzentrationsbereich das Lambert-Beersche Gesetz gültig war. Mit

M = Molekulargewicht,
g = Einwaage (g),
n = Molzahl,

Indices WM bzw. PC = Weichmacher bzw. Polyvinylchlorid

ergibt sich dann:

$$\frac{E_{1728}}{E_{1430}} = \frac{\varepsilon_{1728}}{\varepsilon_{1430}} \cdot \frac{n_{WM}}{n_{PC}} ; \qquad (4)$$

oder

$$\varepsilon_{1728} = \varepsilon_{1430} \cdot \frac{E_{1728}}{E_{1430}} \cdot \frac{n_{PC}}{n_{WM}} = \varepsilon_{1430} \cdot \frac{E_{1728}}{E_{1430}} \cdot \frac{g_{PC}}{M_{PC}} \cdot \frac{M_{WM}}{g_{WM}} ; \qquad (5)$$

Für die PVC-Bande war die Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes in PVC-WM-Systemen schon früher nachgewiesen worden; für die WM-Bande ergab eine Prüfung in dem genannten Konzentrationsbereich das gleiche. Die für jeden Punkt mehrfach gemessenen, mittleren Extinktionskoeffizienten sind in Tab. 6 angegeben.

Der Mittelwert aller Messungen ist

$$\varepsilon_{1728} = (6{,}00 \pm 0{,}04) \cdot 10^5 \ (cm^2/Mol).$$

Es sei nochmals ausdrücklich darauf hingewiesen, daß er nur für Phthalatsäureester in PVC bei Konzentrationen von 0—50 Gew.-% WM und nicht allgemein gilt.

Gl. (5) kann jetzt nach dem WM-Gehalt aufgelöst werden:

$$g_{WM} = \frac{\varepsilon_{1430}}{\varepsilon_{1728}} \cdot \frac{E_{1728}}{E_{1430}} \cdot \frac{g_{PC}}{M_{PC}} \cdot M_{WM}; \qquad (6)$$

mit $\frac{E_{1728}}{E_{1430}} = V_6$; $M_{PC} = 62{,}05$; und den gefundenen Werten von ε_{PC} und ε_{WM} ergibt sich schließlich:

$$g_{WM} = 3{,}2 \cdot 10^{-4} \cdot V_6 \cdot M_{WM} \cdot g_{PC}. \qquad (7)$$

Nach Gl. (7) kann die WM-Konzentration in PVC-Folien aus V_6 der Schlüsselbanden eines beliebigen Spektrums, der PVC-Einwaage und dem Molgewicht des verwendeten WM berechnet werden. Den Maximalfehler der Methode haben wir auf $\pm 5\%$ abgeschätzt. Mit ihrer Hilfe

Tabelle 6. *Mittlere Extinktionskoeffizienten von Phthalaten in Polyvinylchlorid bei verschiedenen Konzentrationen*

Phthalsäureester	Mittlere Extinktionskoeffizienten von WM in PVC bei Gew.-% WM. $1728 \cdot 10^{-5}$					
	5	10	20	30	40	50
Di-äthyl-			6,03		5,99	
Di-n-butyl-		5,98	6,03		6,05	
Di-n-hexyl-		5,96	6,01		5,98	
Di-n-heptyl-			5,99		5,98	
Di-n-octyl		6,03	6,03		5,96	
Di-äthyl-hexyl-	5,99	6,05	6,00	5,99	5,99	5,96
Di-n-nonyl-			6,05		5,99	
Di-n-decyl-		6,09	5,92		6,02	

haben wir die Flüchtigkeit und Wanderung von Weichmachern bei verschiedenen Temperaturen und Drucken im Laboratorium verfolgt zur Ermittlung der Diffusionskoeffizienten sowie bei künstlicher[11] und natürlicher Alterung (Bewetterung). Unter Einsatz des Infrarot-Mikroskops konnten wir auch die WM-Konzentrationsprofile in Folien unter verschiedenen Bedingungen festlegen.

Zusammenfassung

Methoden zur infrarotspektroskopischen Untersuchung von weichgemachten Polyvinylchlorid-(PVC-)Folien werden beschrieben. Die Ergebnisse von Intensitätsmessungen an Folien verschiedener PVC-Sorten und an Di-alkylphthalsäureestern werden mitgeteilt und diskutiert. Es wird gezeigt, daß in PVC-Phthalsäureester-Systemen Schlüsselfrequenzen (für PVC 1430 cm^{-1}, für Phthalate 1728 cm^{-1}) vorhanden sind, die

in einem technisch interessierenden Konzentrationsbereich dem Lambert-Beerschen Gesetz folgen und daher zur Konzentrationsbestimmung von Phthalsäureestern in PVC-Folien geeignet sind.

Die für die Durchführung dieser Arbeit notwendigen apparativen Einrichtungen und die allgemeinen Sachmittel wurden uns von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemie und vor allem von einem Arbeitskreis einiger deutscher Kabelwerke zur Verfügung gestellt. Wir danken den genannten Stellen für ihre wesentliche Hilfe.

Literatur

[1] Bisschops, J. B.: Vortr. Aachener Kunststoffkolloquium 1957. — [2] Frey, H. H.: Kunststoffe **49**, 50 (1959). — [3] Heine, K., K. H. Hellwege u. W. Knappe: Z. angew. Physik **10**, 162 (1958). — [4] Luther, H., u. W. Stein: Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **60**, 1115 (1956). — [5] Meyer, H.: Dissertation Braunschweig 1958. — [6] Müller, E.: Neuere Anschauungen der organischen Chemie, Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer, 1957, S. 259. — [7] Nobis, E.: Kunststoffe **48**, 180 (1958). — [8] Otter, I. K. H.: Nature (London) **182**, 393 (1958); vgl. diese Z. **168**, 215 (1959). — [9] Quakenbos, H. M.: Ind. Engng. Chem. **46**, 1335 (1954). — [10] Rössig, L.: Kunststoffe **48**, 41 (1958). — [11] Seitz, E. O.: Dechema Monogr. **31**, 207 (1959). — [12] Stein, W.: Dissertation Braunschweig 1957. — [13] Würstlin, F., u. H. Klein: Kunststoffe **46**, 3 (1956).

Prof. Dr.-Ing. H. Luther, Institut f. Brennstoffchemie u. Brennstofftechnik der Bergakademie Clausthal-Zellerfeld (Harz), Erzstr. 22

Aus dem Hauptlaboratorium der Bergbau AG Neue Hoffnung, Oberhausen-Sterkrade

Beiträge zur Chemie und Struktur der Cumaronharze unter Berücksichtigung der IR-Spektroskopie und der Gaschromatographie

Von

F. Eckhardt und **H.-O. Heinze***

Mit 9 Textabbildungen

(Eingegangen am 30. April 1959)

Das Kokerei-Rohbenzol, welches bei der Hochtemperaturverkokung der Steinkohle anfällt, besteht in der Hauptsache aus aromatischen Kohlenwasserstoffen mit Siedepunkten bis zu 180°C, deren Wert für die Chemische Industrie sehr groß ist. Neben geringen Mengen sauerstoffhaltiger, stickstoff- und schwefelhaltiger Substanzen enthält es noch paraffinische und naphthenische Kohlenwasserstoffe, die durch die Bildung azeotroper Gemische die destillative Aufarbeitung des Rohbenzols in Reinstprodukte erschweren[3,6].

* Vortragender.

Abb. 1 zeigt das Fraktogramm eines Rohbenzols, das mit einem Gaschromatographen der Perkin-Elmer-Corporation, Modell 154 B, in Verbindung mit einem 10 mV-Kompensationsschreiber, Speedomax (Leeds & Northrup) aufgenommen worden ist. Die Auftrennung der einzelnen Komponenten erfolgte durch Kombination einer je 2 m langen polaren und schwachpolaren Verteilungssäule, die mit Fluoren/Pikrinsäure und mit Siliconöl beladen waren. Die Arbeitstemperatur betrug

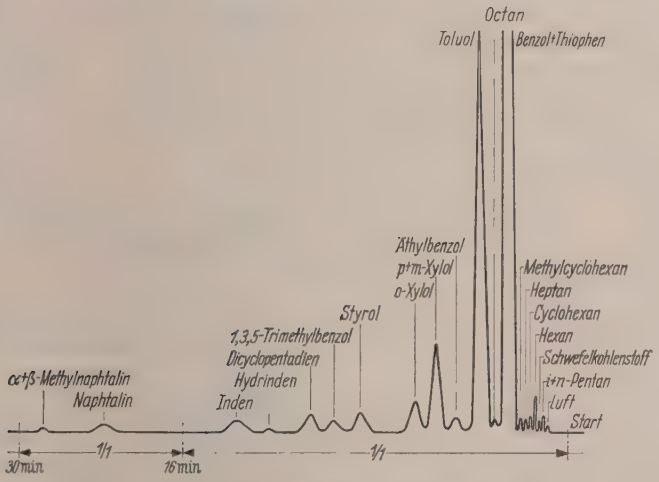


Abb. 1. Fraktogramm eines Rohbenzols

124° C. Als Trägergas diente Wasserstoff, dessen Strömungsgeschwindigkeit 5 l/Std betrug.

Entsprechend ihren Siedepunkten erscheinen zunächst die aliphatischen Kohlenwasserstoffe, i- und n-Pentan, Schwefelkohlenstoff, n-Hexan, Cyclohexan, n-Heptan, Methylcyclohexan und zwischen den Hauptkomponenten Benzol und Toluol das Octan. Es folgen anschließend die Peaks des Äthylbenzols, der Isomeren des Xylols, des Styrols, 1,3,5-Trimethylbenzols, Dicyclopentadiens, des Hydrindens, des Indens und des Naphthalins. Das Thiophen erscheint zusammen mit dem Benzol in einem Peak.

In Tab. 1 werden die gaschromatographischen Inhaltsanalysen zweier Rohbenzole verschiedener Kokereien des Ruhrgebietes gegenübergestellt.

Trotz ihrer unterschiedlichen Herkunft weichen die beiden Rohbenzole I und II in ihrer Zusammensetzung nur unwesentlich voneinander ab, da sie unter annähernd gleichen Verkokungsbedingungen gewonnen worden sind. Bemerkenswert ist ihr geringer Gehalt an Cumaron. Die gaschromatographische Inhaltsanalyse des Rohbenzols II unterscheidet sich in erster

Linie von derjenigen der Probe I durch das Fehlen von Methylcyclohexan und Hydrinden. Beide Produkte enthalten außerdem annähernd 1,3 Gew.-% über 180°C siedende Bestandteile in Form von Naphthalin und α- und β-Methylnaphthalin. Über die verschiedenen Einflüsse auf

Tabelle 1. *Gaschromatographische Inhaltsanalysen von Rohbenzolen in Gew.-%*

Inhaltsstoffe	Rohbenzol		Inhaltsstoffe	Rohbenzol	
	I	II		I	II
i + n-Pentan	0,30	0,28	Äthylbenzol	1,01	1,14
n-Hexan	0,52	0,60	p + m + o-Xylol	5,34	5,96
Cyclohexan	0,24	0,41	Styrol	2,02	1,87
n-Heptan	0,17	0,19	1,3,5-Trimethylbenzol	1,07	1,24
Methylcyclohexan	0,22	0,00	Dicyclopentadien	1,81	1,79
Octan	0,20	0,16	Cumaron	0,08	0,38
Schwefelkohlenstoff	0,18	0,17	Hydrinden	0,19	0,00
Thiophen	0,52	0,48	Inden	2,71	2,90
Benzol	66,20	65,84	Naphthalin	1,04	1,27
Toluol	15,84	15,23	α+β-Methylnaphthalin	0,23	0,00
Phenol + Pyridin	0,11	0,09			

die Ausbeute und Zusammensetzung von Rohbenzolen ist bereits häufig in der Literatur berichtet worden, so daß hier darauf verwiesen werden kann[2].

Wie schon bei oberflächlicher Betrachtung dieser Zahlenzusammenstellung zu ersehen ist, enthält ein Kokerei-Rohbenzol neben geringen Mengen schwefel-, stickstoff- und sauerstoffhaltiger Verbindungen etwa 5% ungesättigte und annähernd 1,5% aliphatische und naphthenische Kohlenwasserstoffe, so daß es infolge von Oxydations- und Polymerisationsvorgängen wenig luft- und lichtbeständig ist. Es kann deshalb nicht ohne weiteres als Motorenbenzol oder technisches Benzol verwendet werden, sondern muß zunächst einer Reinigung und Zerlegung unterworfen werden.

Für die Reinigung des Benzols kommen im wesentlichen zwei Verfahren zur Anwendung, die altbekannte Säureraffination und die wesentlich jüngere Druckraffination. Die Säureraffination beruht im Prinzip auf einer Polymerisation und Entfernung der ungesättigten Verbindungen, beispielsweise durch Schwefelsäure oder Bortrifluorid.

Während man früher das hierbei anfallende Harz als ein unerwünschtes Nebenprodukt betrachtete und verwarf, verfolgt heute die Säureraffination einen zweifachen Zweck. Sie dient neben der Benzolreinigung gleichzeitig der Gewinnung von wertvollem Cumaronharz durch Polymerisation des Indens und Cumarons.

Wie aus Abb. 2 zu ersehen ist, reichern sich diese Stoffe entsprechend ihren Siedepunkten in der sogenannten Lösungsbenzol-II-Fraktion an, die bis zu 90% innerhalb der Siedegrenzen 160—180°C destilliert.

Bei ungenügender Fraktionierung enthält sie noch größere Mengen an tiefer und höher siedenden Kohlenwasserstoffen wie Styrol, Dicyclopentadien, Methylcumaron, Benzonitril, Naphthalin, Dimethylcumaron und α- und β-Methylnaphthalin. Diese Stoffe müssen zusammen mit Phenol und Pyridin vor der Polymerisation durch schärfere Fraktionierung oder geeignete Wäschen entfernt werden, weil ihre Anwesenheit die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Cumaronharze wesentlich

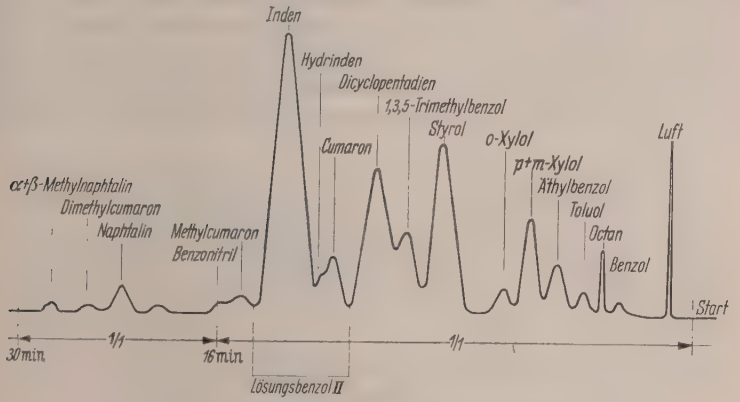


Abb. 2. Fraktogramm eines Lösungsbenzols

verändern kann. Deshalb wird in den meisten Fällen in der Praxis die Fraktion 165—185° C zur Harzbildung herangezogen.

Die Cumaronharze, die unter Verwendung von Friedel-Crafts-Katalysatoren aus Lösungsbenzol gewonnen werden, zählen zu den ersten synthetischen, thermoplastischen Harzen und erlangten bereits vor mehr als 50 Jahren technische Bedeutung. Durch Verbesserung ihrer Herstellungsverfahren haben sie im Laufe der Zeit ein weites Anwendungsgebiet gefunden und lassen sich infolge ihrer chemischen Indifferenz in einer Reihe von Fällen durch andere Kunstharze nicht ersetzen. Sie werden in einer Vielzahl von Typen von flüssig bis hart und in verschiedenen Färbungen von dunkel bis hell hergestellt und unterscheiden sich in ihren anwendungstechnischen und physikalisch-chemischen Eigenschaften. Trotz ihrer weiten Verbreitung sind jedoch die Kenntnisse über die Chemie und Struktur der Cumaronharze noch sehr unvollkommen. Ihre Kennzeichnung erfolgt heute noch in erster Linie durch ihre Helligkeit, ihre Härte und ihre Löslichkeit. Nicht berücksichtigt ist dagegen die Frage nach ihrem strukturellen Aufbau, der für diese Eigenschaften kennzeichnend ist.

Erst der Einsatz moderner physikalisch-chemischer Untersuchungsverfahren, insbesondere der molekülspektroskopischen, ermöglicht die

Verfolgung und Überwachung der bei der Polymerisation ablaufenden Reaktionen und gibt Aufklärung über die Molekülstruktur. So weist auch jede einzelne Cumaronharztype ein mehr oder weniger charakteristisches IR-Spektrum auf. Hieraus können manche bislang noch nicht erkannten Zusammenhänge aus dem spektralen Bandenverlauf und den spezifischen Eigenschaften der Cumaronharze geklärt werden.

In Abb. 3 wird das Infrarotspektrum eines Cumaronharzes wiedergegeben, das mit einem Doppelstrahl-Infrarotgerät der Firma Perkin-Elmer, Modell 21, aufgenommen worden ist. Die Polymerisation dieses Harzes erfolgte mit Bortrifluorid in Kokerei-Lösungsbenzol mit den Siedegrenzen 165—185°C nach Krämer-Spilker bei einer Temperatur von 85°C. Als Co-Katalysator wurde Essigsäure verwendet. Die Harzfilme

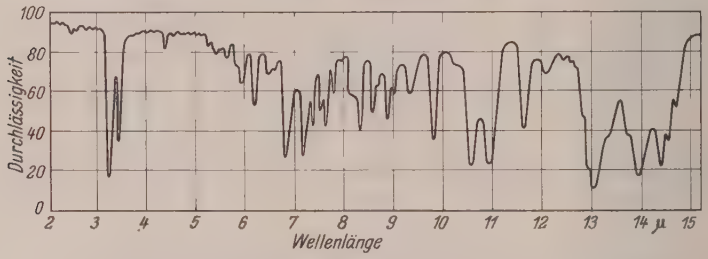


Abb. 3. Ultrarotspektrum von Cumaronharz, gewonnen aus Kokerei-Lösungsbenzol

wurden mit Schichtdicken zwischen 50 μ und 100 μ aus Lösungen in Schwefelkohlenstoff auf Natriumchloridplatten gewonnen. Als spektrales Charakteristicum dieses Harzes wäre eine intensive Bande der C-O-C-Schwingung des Furanringes zwischen 8 μ und 9 μ zu erwarten. Das IR-Spektrum bestätigt jedoch, daß das Inden mit mehr als 90% überwiegt und der Name dieser Harze eigentlich nicht gerechtfertigt ist. Da jedoch zuerst das Cumaron von Krämer u. Spilker als Harzbildner im Lösungsbenzol erkannt wurde, erhielt das technische Erzeugnis die Bezeichung „Cumaronharz".

Das Spektrum dieses Harzes zeigt weitgehend die Merkmale eines einfachen aromatischen Kohlenwasserstoffs mit der CH-Valenzschwingung bei 3,3 μ auf der Flanke der CH_2-Valenzschwingung bei 3,45 μ. Man erkennt weiterhin die bei der Polymerisation infolge der Aufrichtung von Doppelbindungen verschwindende C=C-Valenzschwingung bei 6,2 μ. Der geringe Gehalt dieses Harzes an Cumaron zeigt sich als schwache Bande bei 8 μ, 8,6 μ und 9 μ. Während bei monomerem Cumaron die Struktur =C—O—C= im Bereich von 8 μ Anlaß zu einem Duplett bei 7,86 μ und 8 μ zu geben scheint, verschwindet beim Polymerisieren mit zunehmender Kettenlänge des Harzes die Absorption bei

7,86 μ. Eine schwache Bande bei 9,4 μ dürfte von einem Restgehalt an monomerem Inden herrühren. Die bei 4,4 μ auftretende schwache Absorptionsbande wird durch Verunreinigungen dieses Harzes durch Benzonitril hervorgerufen. Auf Grund der außerordentlich hohen Nachweisempfindlichkeit der dieser Gruppe zugeordneten Absorptionsbande läßt sie sich auch bei sehr kleinen Gehalten an Benzonitril zur quantitativen Bestimmung heranziehen.

Die Veränderung dieses Cumaronharzes unter dem Einfluß von künstlich erzeugtem Ultraviolettlicht mit einer Analysenquarzlampe wird in Abb. 4 wiedergegeben.

Die punktiert gezeichnete Kurve zeigt das Spektrum des unter Ausschluß von Luftsauerstoff gealterten Harzes nach 72 Std Ultraviolett-

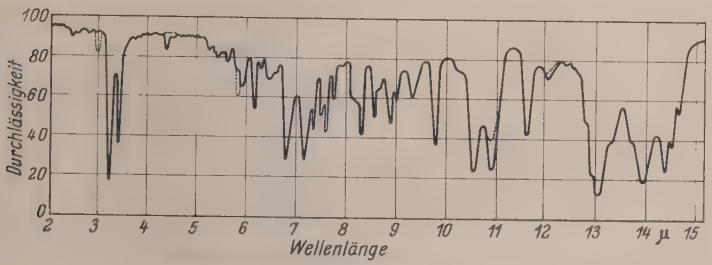


Abb. 4. Ultrarotspektrum von Cumaronharz nach 72 Std UV-Bestrahlung

bestrahlung. Es bilden sich sehr rasch neue Absorptionsbanden bei 2,9 μ und 5,8 μ aus, deren Intensitäten mit steigender UV-Bestrahlung zunehmen und die auf die Ausbildung von Hydroxyl- und Carbonylgruppen schließen lassen. Gleichzeitig ist eine deutliche Intensitätsabnahme der Absorptionsbanden bei 11,0 μ und 11,9 μ zu beobachten, die auf eine Spaltung von Doppelbindungen und zunehmende Sättigung des Cumaronharzes hindeuten.

Die mit der Ausbildung von Carbonylgruppen bei 5,8 μ parallel laufende Intensitätsabnahme bei 4,5 μ läßt auf eine Umwandlung des Benzonitrils in Benzoesäure unter dem Einfluß von Restmengen alkalischer Bestandteile, wie NaOH oder $Ca(OH)_2$, die vom Neutralisationsprozeß im Harz verblieben sind, schließen. Cumaronharze, die in diesem Bandenbereich eine Absorption zeigen, zeichnen sich außerdem, wie wir feststellen konnten, im geschmolzenen Zustand durch einen unangenehmen, stickigen Geruch aus, der gelegentlich zu Reklamationen der Cumaronharzverbraucher Anlaß gibt. Es konnte weiterhin beobachtet werden, daß das Verschwinden der Nitrilbande nach der Alterung mit UV-Licht mit einem Anstieg der Neutralisationszahl und einer Abnahme der Verseifungszahl dieser Harze verbunden ist.

Trotz dieser spektralen Veränderungen ließen sich nach 72stündiger Bestrahlung mit ultraviolettem Licht jedoch keine Vergilbungserscheinungen an den gealterten Harzen feststellen. Erst nach Zutritt von Luft-

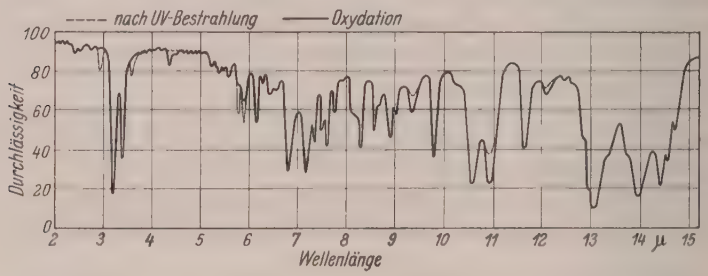


Abb. 5. Ultrarotspektrum von Cumaronharz nach der Oxydation mit Luftsauerstoff

sauerstoff und weiteren 19 Std UV-Lichtbestrahlung war eine Verfärbung zu beobachten, die, wie in Abb. 5 zu sehen ist, eine erneute Veränderung des Spektrums zur Folge hat.

Mit der Ausbildung eines Schulteransatzes bei 3,6 μ, der der CH-Valenzschwingung der CHO-Gruppe zugeordnet werden kann, und einer Zunahme der Absorption bei 5,9 μ, findet gleichzeitig eine Intensitätsabnahme der Bande bei 9,4 μ statt, die wir, wie bereits erwähnt, einem Restgehalt an monomerem Inden zugeschrieben haben. Das Verschwinden dieser Bande läßt vermuten, daß neben endständigen Indenmolekülen monomeres Inden mit Luftsauerstoff zu einem Dialdehyd oxydiert wird, wie in Abb. 6 zu sehen ist.

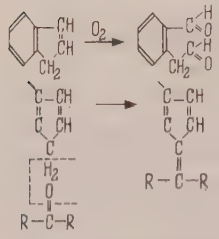


Abb. 6. Fulvenbildung nach Carmody[1]

Setzt sich die reaktionsfähige CH_2-Gruppe des Indenmoleküls mit derartigen Aldehyden oder Ketonen um, so kann es zur Bildung stark gefärbter Fulvene und somit zur Vergilbung der Cumaronharze unter dem Einfluß von Luftsauerstoff kommen.

Die Polymerisation eines inden-cumaronhaltigen Lösungsbenzols geschieht unter dem Einfluß von Licht, Wärme oder Friedel-Crafts-Katalysatoren, wobei je nach den Arbeitsbedingungen verschiedene Polymerisationsgrade erreicht werden können. Die Überführung in höhermolekulare Stoffe vollzieht sich hierbei wahrscheinlich nach einem kationischen Ionenkettenmechanismus. Für die Polymerisation des Indens durch einen Friedel-Crafts-Katalysator, beispielsweise Bortrifluorid, in Gegenwart eines Co-Katalysators wie Essigsäure, läßt sich danach das in Abb. 7 wiedergegebene Reaktionsschema aufstellen.

Durch Reaktion des Halogenids mit dem Co-Katalysator Essigsäure entsteht zunächst ein Bortrifluorid-Essigsäurekomplex, der die Polymerisationsreaktion auszulösen scheint. Die wichtigste Reaktion dürfte hierbei die Addition des Protons an das Indenmolekül unter Bildung eines Carbeniumions sein. Kettenwachstum erfolgt dann durch Anlagerung weiterer Molekeln Inden an das Carbeniumion. Kettenabbruch kann durch Abdissoziieren eines Protons oder durch Reaktion mit einem Anion erfolgen.

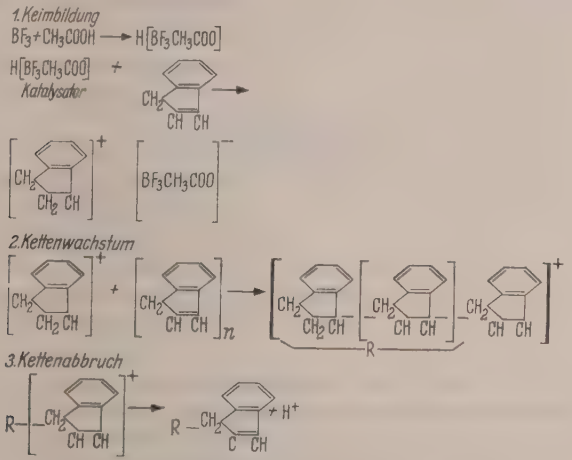


Abb. 7. Reaktionsschema der Polymerisation von Inden

Die auf diese Weise durch Polymerisation aus Lösungsbenzol gewonnenen Cumaronharze bestehen je nach Art des verwendeten Katalysators aus mehr oder weniger verschiedenen Gliedern einer polymerhomologen Reihe und lassen sich auf Grund ihrer unterschiedlichen Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln voneinander trennen. Während gewöhnlich Polyindene und -Cumarone mit ansteigendem Polymerisationsgrad in aliphatischen Kohlenwasserstoffen und in Alkoholen eine abnehmende Löslichkeit zeigen, sind sie in aromatischen Lösungsmitteln gut löslich. Ihr Erweichungspunkt ist ebenfalls eine Funktion des Polymerisationsgrades und steigt mit dem Molekulargewicht linear an. Unter Verwendung echter Friedel-Crafts-Katalysatoren, wie beispielsweise Aluminiumchlorid, Zinntetrachlorid, Antimonpentachlorid, Eisenchlorid und Titantetrachlorid, lassen sich Cumaronharze mit Molekulargewichten bis zu 4000 und Erweichungspunkten von annähernd 260° C erzielen, während mit den in der Praxis gebräuchlichen, wie Schwefelsäure und Bortrifluorid, Harze mit Molekulargewichten bis zu etwa 2000 und Erweichungspunkten von 120—150° C gewonnen werden.

Die Cumaronharze sind im Sinne Staudingers Hemikolloide und lassen sich nach den in der Literatur vertretenen Ansichten nicht in Polymere hoher Molekülgröße von beispielsweise 1000 und mehr Gliedern überführen. Nach diesen Literaturangaben benötigen Inden und Cumaron zu ihrer Aktivierung so hohe Temperaturen, daß längere Molekülketten überhaupt nicht mehr existieren können infolge einer bereits einsetzenden Depolymerisation[4].

Einzelne Cumaronharzproben zeigen nun oftmals trotz gleicher Polymerisationsbedingungen und gleich großer Molekulargewichte erhebliche

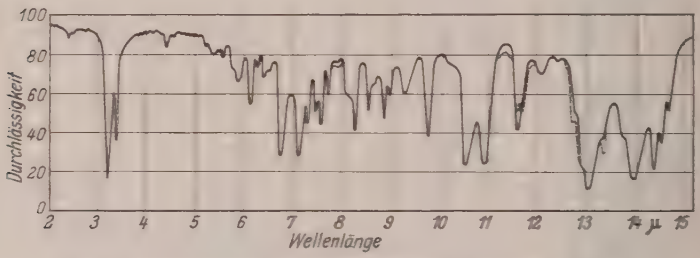


Abb. 8. Infrarotspektrum von Cumaronharz nach Abkühlung auf —25° C

Unterschiede in ihren Erweichungspunkten, ihren Löslichkeiten oder in ihren mechanischen Eigenschaften und geben zu Reklamationen Anlaß.

In Abb. 8 wird das Infrarotspektrum eines Harzes mit derartig artfremden Eigenschaften wiedergegeben. Es ist mit Bortrifluorid Essigsäure bei einer Polymerisationstemperatur von 70° C aus einem normalen Kokereilösungsbenzol gewonnen worden. Trotz eines gleichgroßen Molekulargewichtes von 1700 unterschied es sich in seinen Löslichkeitseigenschaften und seinem höheren Erweichungspunkt von anderen, unter annähernd gleichen Polymerisationsbedingungen hergestellten Harzen ganz erheblich.

Da sich trotz der stark abweichenden physikalisch-chemischen Eigenschaften in seinem Infrarotspektrum jedoch keine eindeutigen spektralen Veränderungen feststellen ließen, wurde der aus Schwefelkohlenstofflösung auf einer Natriumchloridplatte gewonnene Film daraufhin bis unter den Erweichungspunkt des Harzes auf 105° C erhitzt und anschließend bis zu —25° C abgekühlt. Nach dieser Behandlung zeigten sich im Infrarotspektrum dieses Harzes eigenartige spektrale Veränderungen. Im Wellenlängenbereich 11—12 μ erschien ein Bandenduplett mit Intensitätsmaxima bei 11.45 μ und 11.7 μ neben schwachen Absorptionen bei 8 μ, 9,8 μ 12,7 μ und 13,4 μ.

Versuche mit Cumaronharzen, die jeweils mit Bortrifluorid Essigsäure und mit Schwefelsäure als Katalysator polymerisiert worden waren und

deren physikalisch-chemischen Eigenschaften sich artgerecht verhielten, führten nach der gleichen Tieftemperaturbehandlung zu keinen Absorptionsänderungen ihrer Ultrarotspektren.

Die Veränderung des Ultrarotspektrums in Abb. 8 durch Abkühlen des Harzfilmes gibt zu der Vermutung Anlaß, daß bei nicht artgerechten Cumaronharzen unter Umständen eine ähnliche sterische Konfiguration, d. h., eine Tendenz zu geordneter Struktur vorliegt, wie sie von NATTA bei hochpolymeren Olefinen und bei Styrol beobachtet worden ist. In diesem Fall hätte man bei Polyinden und Polycumaron drei Typen von Stereoisomeren zu erwarten, wie aus Abb. 9 zu ersehen ist[5].

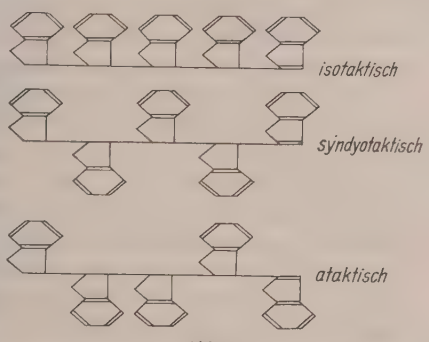


Abb. 9
Stereoisomere Darstellung von Polyindenketten

Bei isotaktischer Struktur würden sich die Benzolringe alle auf der gleichen Seite der Ebene der Hauptkette befinden. Sind dagegen die Benzolringe alternierend einmal oberhalb und einmal unterhalb der planaren Hauptkette angeordnet, würde die syndyotaktische Struktur vorliegen. Bei unregelmäßigen, also teils unterhalb und teils oberhalb der gedachten Ebene der Hauptkette angeordneten Benzolringen läge somit eine ataktische Struktur vor.

Die Unterschiede zwischen den physikalisch-chemischen Eigenschaften der verschiedenen stereoisomeren Inden- und Cumaronpolymeren dürften erheblich sein, da der Substituent, in diesem Fall der Benzolring, Dimensionen besitzt, die von denen des Wasserstoffatoms stark abweichen. In diesem Falle müßten die ataktischen Polymeren amorph, bei tiefer Temperatur nicht kristallisierbar sein und eine niedrigere Erweichungstemperatur als die iso- und syndyotaktischen Inden- und Cumaronharzpolymeren zeigen.

Neben diesen stereoisomeren Strukturen wäre weiterhin, je nach dem Vorherrschen einer der beiden Blocktypen, die Bildung von Blockcopolymeren mit unterschiedlichen physikalisch-chemischen Eigenschaften wahrscheinlich und zwar vom Typ isotaktisch-ataktisch, wobei regelmäßige isotaktische Abschnitte der Kette mit Abschnitten unregelmäßiger Struktur abwechseln, und vom Typ syndyotaktisch-ataktisch mit regelmäßigen syndyotaktischen Kettenabschnitten, die mit Abschnitten unregelmäßiger Struktur wechseln.

Das Auftreten von isotaktischen Strukturen wurde bisher nur bei Hochpolymeren und bei Polymerisationsprozessen beobachtet, die nach

einem ionischen Kettenmechanismus verlaufen. Prozesse, die über freie Radikale ablaufen, sind im allgemeinen nicht stereoselektiv. Auch die kationische Polymerisation führt, wenn sie nicht bei sehr tiefen Temperaturen vorgenommen wird, infolge von Kettenübertragung zu unregelmäßiger Struktur.

Im Falle der kationischen Polymerisation des Indens und Cumarons müßte die Bildung regelmäßig gebauter Ketten bei Temperaturen oberhalb 25°C jedoch möglich sein, weil das Carbeniumion bereits ein tertiäres Kohlenstoffatom ist. Da sämtliche von uns untersuchten Bortrifluorid-Harze, sofern sie nicht artgerecht waren, bereits vor oder nach Behandlung bei tiefen Temperaturen spektrale Veränderungen entsprechend Abb. 8 zeigen, ist es wahrscheinlich, daß diese Harze trotz ihrer kleinen Molgewichte bereits eine geordnete Struktur besitzen und daß Bortrifluorid in Gegenwart eines Co-Katalysators für Inden eine stereospezifische Wirkung besitzt.

Tiefergehende Kenntnisse und eine Bestätigung unserer Beobachtungen dürften nur mit Polarisationsuntersuchungen möglich sein, worüber von uns nach Abschluß der Versuche berichtet werden soll.

Die stereospezifische Polymerisation von Inden und Cumaron könnte von großem praktischen Interesse sein, wenn es gelingt, aus Cumaronharzen eine neue Klasse von thermoplastischen Kunststoffen mit vielseitigerer Anwendbarkeit als bisher zu schaffen.

Literatur

[1] Carmody, J.: Ind. Engng. Chem. **32**, 525, 684, 771 (1940). — [2] Grosskinsky, O.: Handbuch des Kokereiwesens, Bd. II. Düsseldorf: Karl Knapp-Verlag 1958. — [3] Grothe, W.: Erdöl u. Kohle **6**, 450 (1953). — [4] Ikert, B.: Cumaronharz, seine Herstellung und Anwendungsgebiete. Halle (Saale): Verlag W. Knapp (1948). — [5] Natta, G., P. Pino, G. Mazzanati u. P. Conradini: Angew. Chem. **67**, 430 (1955); **68**, 393 (1956). — [6] Trefny, F.: Erdöl u. Kohle 8, 874 (1955).

Dipl.-Chem. F. Eckhardt und Dr. rer. nat. H.-O. Heinze,
Bergbau AG Neue Hoffnung, Hauptlaboratorium Oberhausen-Sterkrade,
Zeche Sterkrade 1/2

Aus dem Max-Planck-Institut für Kohlenforschung Mülheim/Ruhr

Magnetische Protonenresonanz als Hilfsmittel in der Strukturanalyse

Von

E. G. Hoffmann

Mit 20 Textabbildungen

(Eingegangen am 3. Juni 1959)

Ähnlich wie die Massenspektrometrie hat sich die Untersuchung der magnetischen Eigenschaften der Atomkerne mittels der Methode der paramagnetischen Kernresonanz nach Bloch[11] oder Purcell[36] von einer rein physikalischen Zielsetzung, in deren Rahmen wesentliche Beiträge zu einem verfeinerten Kernmodell erarbeitet worden sind, zu einer Anwendung auf vorwiegend chemische Probleme entwickelt. Das liegt daran, daß man die Genauigkeit des Resonanznachweises insbesondere durch Verbesserung der Homogenität des polarisierenden äußeren Magnetfeldes soweit hat steigern können, daß man die statischen Feldänderungen, die die bindende Sphäre der Elektronenhülle am Kernort hervorbringt, und ihre Abhängigkeit von verschiedenen Bindungsarten und Elektronenverteilungen hat erfassen können. Diese sogenannte „chemische Verschiebung" der Resonanzstelle in Abhängigkeit von der chemischen Konstitution ist vornehmlich bei leichteren Kernen wie ^{11}B, ^{13}C, ^{14}N, ^{17}O und ^{31}P faßbar und wird vor allem bei der Protonenresonanz ausgenutzt. Während die Infrarotspektroskopie über die Anwesenheit der meisten funktionellen Gruppen (im weitesten Sinne) Auskunft gibt, gestattet die Untersuchung der Protonenresonanz eine Topographie des wasserstoffhaltigen Kohlenstoffgerüstes in deren unmittelbarer Umgebung. Zusammen mit dem Effekt der indirekten Kopplung der Protonenspins über die bindenden Elektronen benachbarter Gruppen können so häufig Aussagen mit bewundernswerter Schärfe gemacht werden. Zudem ist die Intensität des Resonanzsignals bei gegebenen experimentellen Bedingungen nur von der Zahl der Protonen abhängig. Die integrale Gesamtintensität für eine gegebene Verbindung verteilt sich mithin auf die einzelnen Gruppensignale entsprechend dem Verhältnis der Protonenzahl in den einzelnen Gruppen. Darüber hinaus finden eine Reihe von Begriffen, die dem Chemiker einen guten heuristischen Leitfaden in der Beurteilung und Erwartung von reaktiven Verhaltensweisen und Unterlagen für bindungstheoretische Fragen liefern,

wie induktive, mesomere Effekte, relative Elektronegativität und anderes, in den Größen und Unterschieden der chemischen Verschiebungen ihren häufig anschaulichen Niederschlag.

Die individuellen Werte der chemischen Verschiebungen lassen sich, ähnlich wie die Frequenzen der Raman- und IR-Spektroskopie, in Tabellen nach Verbindungstypen ordnen und liefern ein vielseitiges, wenn auch nicht so vielfältiges Erfahrungsmaterial, um Erwartungen über feinere Konstitutionseigentümlichkeiten zu erhalten. Aufstellung und Ausnutzung solcher Zuordnungstabellen („Colthup-Tabellen") setzen eine vorzügliche zeitliche Stabilisierung der Meßbedingungen voraus und bei der Anwendung von Vergleichsnormalen Beachtung des Einflusses von Lösemittel und Probenbehälter auf die Resonanzstelle. Die Signalintegration, z. B. mit elektronischem Integrator, verlangt weitestgehende Driftfreiheit des Signalverstärkers und sorgfältige Anpassung des Energiepegels der Hochfrequenzeinstrahlung, um Sättigungseffekte mit Sicherheit auszuschließen.

A. Einführende Bemerkungen zur theoretischen Grundlage der Untersuchungsmethode

Im Gegensatz zum Verhalten eines elektrischen Dipols in einem elektrischen Feld ist für einen magnetischen Dipol des atomaren Bereiches auf Grund des immer mit ihm verbundenen Drehimpulses die Orientierung in einem äußeren Feld, das mit ihm in Wechselwirkung zu treten vermag, nicht beliebig, sondern durch die Quantenbedingungen für die Drehimpulskomponente auf diskrete Einstellungen zur Feldrichtung beschränkt. Diesen Einstellungen entsprechen verschiedene Gehalte an potentieller Energie $\mu_m \cdot H^*$, je nach Größe der in Feldrichtung fallenden Komponente des magnetischen Momentes.

Durch Einstrahlung eines hochfrequenten Magnetfeldes können die Elementarmagnete von einer Orientierung in eine andere klappen, d. h. es werden Übergänge zwischen den möglichen Energieniveaus erzwungen, wenn das Strahlungsquant der Energiedifferenz zweier benachbarter Einstellungen entspricht: $h \cdot \nu_L = \Delta E = g \cdot \mu_K \cdot H$. Die messende Beobachtung der durch Strahlung mit Resonanzfrequenz, der sogenannten Larmor-Frequenz, induzierten Energieübergänge zwischen den Zeeman-Termen von Atomkernen mit endlichem Spin (und damit magnetischem Moment) in einem magnetischen Gleichfeld bildet den wesentlichen Inhalt des Kernresonanzexperiments, vgl. Abb. 1.

Magnetfeldern von 10 Kilo-Gauß (kG) entsprechen Resonanzfrequenzen der Größenordnung 10^7 Schwingungen/sec ($\sim$ 10 MHz). Solche Messungen lassen sich besonders genau und empfindlich gestalten, wenn man das Umklappen der Elementarmagnete bei Resonanzeinstrahlung nicht direkt an einem Atom- bzw. Molekularstrahl (Rabi[38]), sondern durch die damit verbundene Rückwirkung auf die Strahlungsquelle (Purcell[36]) oder auf einen speziell abgestimmten

---

* H von außen angelegte Magnetfeldstärke; $\mu_m = m \cdot g \cdot \mu_K$ (m magnetische Quantenzahl mit den $2I + 1$ Werten $I, I-1, \ldots, -I$, mit $\Delta m = \pm 1$; I Spinquantenzahl; μ_K Einheit des magnetischen Kernmomentes: „Kernmagneton"; g sogenannter Kern-g-Faktor, d. h. magnetisches Kernmoment μ in Kernmagneton-Einheiten je Kernspin-Quantenzahl I, die eigentliche Meßgröße des Kernresonanzeffektes: $g \cdot \mu_K/\hbar = \gamma$ heißt gyromagnetisches Verhältnis).

Empfänger* (Bloch[11]) mit hochfrequenztechnischen Mitteln an kondensierter Materie nachweist. Auf die Theorie[1a,b] kann in diesem Rahmen nicht eingegangen werden. Hier sei nur soviel bemerkt, daß die angedeutete quantenmechanische Formulierung im Vordergrund steht bei der Erklärung oder Beschreibung[3,7,8] der für den Chemiker vornehmlich wichtigen Fein- und Feinststruktur des magnetischen Kernresonanzsignals einer individuellen Kernart, während eine mehr klassische bzw. korrespondenzmäßige Formulierung (Bloch[9]), die von der Präzession der Elementarmagnete im Magnetfeld, ihrer Phasenbeziehung und ihrem kollektiven Verhalten ausgeht, bedeutsam ist für alle meßtechnischen Fragen.

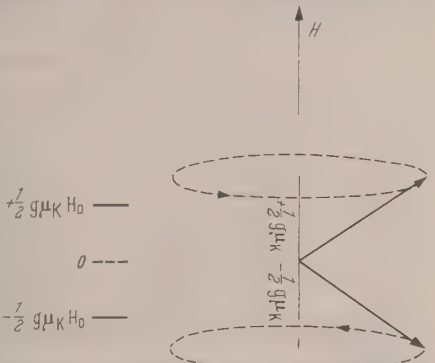


Abb. 1. Spineinstellung und potentielle Energie des Protonenkreisels in einem äußeren Feld H

Die in Emission oder Absorption von Strahlung im optischen Bereich sich äußernden Resonanzstellen molekularer Oscillatoren sind sehr präzise durch die *inneren* Bedingungen molekularer Größen *allein* festgelegt. Sie lassen sich mit hoher Genauigkeit, die von der mechanischen Präzision der geometrischen Anordnung der als Frequenzmesser fungierenden Spektrometer abhängt, *absolut* erfassen und katalogisieren. Die Resonanzfrequenz für Kerne mit magnetischem Moment dagegen hängt gemäß $\nu = (g/h) \cdot \mu_K \cdot H$ außer von der mit atomarer Exaktheit definierten Größe des nuclearen magnetischen Dipols $g \cdot \mu_K$ von der Stärke des äußeren magnetischen Feldes H ab, in das man das Kollektiv der Kernmagnete einer Probe einbringt und das die Energieunterschiede erst setzt, womit man also *zwei* Meßgrößen beherrschen muß.

Den Chemiker und Molekularphysiker interessieren nur die dazu vergleichsweise schwachen Zusatzfelder innerhalb und in der weiteren Umgebung der einzelnen Moleküle. Diese erfordern bei *gegebenem äußerem Feld* eine Änderung der Resonanzfrequenz oder bei *gegebener Einstrahlungsfrequenz* eine Änderung des äußeren Feldes um einen dem inneren Zusatzfeld entsprechenden Betrag, bis die dem effektiven Feld am Kernort zugehörige Resonanz eintritt: $H_{eff} = H_0 + \Delta H$. Die an zweiter Stelle angegebene Methode, nämlich konstante Frequenz und variables Feld, läßt sich meßtechnisch besser verwirklichen, wenn es auf höchste Auflösung ankommt, da eine konstante Frequenz leichter (über Schwingquarze) zu stabilisieren ist als eine variierbare. Die Quanten(Energie)-diskrimination wird infolgedessen hier im Unterschied zur optischen Analogie nicht über die Frequenz-, sondern über die entsprechende Feldänderung vorgenommen. Eigentliche Spektrometereinheit [Quanten-(Energie)-diskriminator] ist der Magnet mit einer Einrichtung, die das über die Meßdauer elektronisch hochstabilisierte Polarisationsfeld von rund 10 kG mit einem Sägezahnfeld um die Resonanzstelle moduliert mit einem den inneren Feldänderungen entsprechenden Hub. In Abb. 2 sei das Gesagte grob schematisch veranschaulicht.

* Soweit im folgenden eigene Daten und Erfahrungen mitgeteilt werden, beziehen sie sich auf Messungen an einer nach dem Blochschen Kerninduktionsprinzip (dem einzigen bisher in handelsüblichen Geräten verwirklichten Meßprinzip) arbeitenden Spektrometerkombination der Varian Assoc., Palo Alto, Calif., Modell V 4300-2.

Die Exaktheit, mit der sich die genannten Energiedifferenzen der „Kern-Zeeman-Terme" erfassen lassen, und damit die Schärfe des Resonanzsignals hängt also ab von der *Bandbreite* (Monochromasie) der *Strahlenquelle*, der zeitlichen und örtlichen *Definition* des *äußeren* (polarisierenden) *Magnetfeldes* sowie von den *inter-* und *intra*molekularen Einflüssen, denen die unmittelbare Umgebung des Kernes unterworfen ist.

Die über die kernphysikalische Problemstellung hinausgehende Anwendung der Kernresonanzmethode beruht auf der quantitativen Erfassung dieser inter- und intramolekularen Umgebungseinflüsse. Das magnetische Feld, das die Kerne auf Grund ihres magnetischen Momentes am Ort ihrer Nachbarkerne erzeugen, beträgt einige Gauß und hängt unter anderem von der gegenseitigen Orientierung ab. Es beeinflußt so die Linienbreite eines Resonanzsignals. Über diese lassen sich deshalb in Ergänzung zur Röntgeninterferometrie Angaben über Ordnungszustände, Kernabstände und innere Beweglichkeiten in *Festkörpern* machen, worauf aber in diesem Rahmen nicht eingegangen werden kann. Im Unterschied zur Spektroskopie im optischen Bereich ergibt sich jedoch experimentell in *Flüssigkeiten* eine Linienbreite, die um 2—4 Größenordnungen geringer ist, als man durch direkte gegenseitige Kernbeeinflussung zu erwarten hat. Die Resonanzsignale erscheinen um so schärfer, je leichter beweglich (je weniger viscos) die Flüssigkeiten sind, mit denen sie erzeugt werden. Erfährt nämlich ein Molekül innerhalb der Periode eines Larmor-Umlaufes des im Magnetfeld präzedierenden Kernkreisels eine sehr große Anzahl Zusammenstöße mit anderen Teilchen *statistisch isotrop aus allen Richtungen*, so heben sich die intermolekularen Zusatzfelder innerhalb dieses Zeitraumes auf, d. h. die im betrachteten Molekül enthaltenen Kerne können der intermolekularen Modulation des polarisierenden Magnetfeldes nicht mehr folgen.

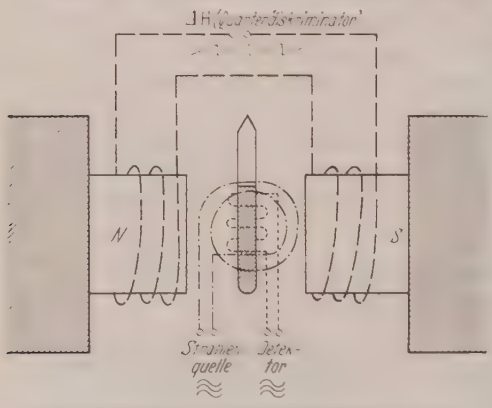


Abb. 2. Elemente des Kerninduktionsspektrometers

Diesem Umstand ist es zu danken, daß die wachsende Verfeinerung der Meßbedingungen durch Frequenz- und Magnetfeldstabilisierung einschließlich Integration von Feldinhomogenitäten durch Rotation der Probe (Bloch[10]), die die Methode im Laufe der vergangenen Zeit erfahren hat, die Effekte der *chemischen Verschiebung* (chemical shift[16,29,35]) und der *indirekten Spinkopplung*[19,22] zutage fördert.

B. Kennzeichnungsmöglichkeiten des Kernresonanzspektrums

I. Chemische Verschiebung

Das Magnetfeld am Ort des einem Resonanzexperiment ausgesetzten Kernes entspricht nicht dem Feld H_0, das von außen an eine Probe angelegt wird. Der *makroskopische* Diamagnetismus der Elektronenhüllen aus der Gesamtprobe führt zu einer der diamagnetischen Susceptibilität

($\chi \sim 10^{-6}$) proportionalen, von der Probenform abhängigen Feld*verstärkung* um $h \sim \chi \cdot H_0$, so daß $H_{\text{makr}} = H_0 + h$. Der *mikroskopische* Diamagnetismus, den ein Kern inmitten seiner Elektronenhülle durch diese erfährt, bewirkt dagegen eine *Abschirmung* $\sigma \cdot H$ des äußeren Feldes: $H_{\text{res}} = (H_0 + h) \cdot (1 - \sigma)$. Den konstitutionsabhängigen, im wesentlichen durch die *Valenzelektronen* bewirkten Einfluß auf die Größe der Resonanzfrequenz bzw. des Resonanzfeldes H_{res} bezeichnet man als *chemische Verschiebung*.

Sie wird gemessen als Abstand zur Resonanzstelle einer Bezugssubstanz (da der absolute Betrag von σ nicht genau angebbar ist) ΔH in mG (10^{-3} Gauß) oder $\Delta \nu$ in Hz (erfordert natürlich Angabe der äußeren Magnetfeldstärke oder Resonanzfrequenz) oder auch, da die Proportionalität des Effektes mit dem äußeren Feld[37] experimentell gesichert ist (vgl. dazu Abb. 3, S. 182), als relative Größe

$$\delta_0 = \sigma = \frac{H_{\text{makr}} - H_{\text{res}}}{H_{\text{makr}}} \quad \text{bzw.} \quad \frac{\nu_0 - \nu_{\text{res}}}{\nu_0}$$

(ν_0 Resonanzfrequenz für den elektronenfreien nackten Kern). Man bezieht auch hier, da H_{res} bzw. ν_{res} nicht ausreichend genau bestimmbar ist und zudem meist nicht interessiert, auf die Resonanzstelle einer Bezugssubstanz:

$$\delta = \Delta\sigma = \frac{\Delta H}{H_0} = \frac{\Delta \nu}{\nu}.$$

$\Delta H = H_A - H_B$, der Hub der linearen Feldänderung zwischen den Linien von A und B, bzw. $\Delta \nu$, läßt sich nach der „Seitenbandtechnik[6]", einer zusätzlichen, leicht eichbaren, harmonischen Niederfrequenzmodulation, die zu jedem Signal die Differenz- und Summenfrequenzen gibt, sehr genau eingabeln. Die chemische Verschiebung erreicht (von dem bei der jeweils kleinsten Feldstärke gemessenen Signal einer Verbindung ab gerechnet) Werte bis mindestens zu $13 \cdot 10^{-6}$ für ^{1}H, $6 \cdot 10^{-4}$ für ^{14}N und $7 \cdot 10^{-4}$ für ^{17}O. Da die diagmagnetische Abschirmung des Kernes eine Funktion des elektrostatischen Potentials jedes Elektrons am Kernort ist, ist damit zu rechnen, daß δ durch folgende Einflüsse bestimmt wird:

1. Atomvolumen und Polarisierbarkeit des Partners einer Verbindung, Bindungsabstände.
2. Elektronegativitätsdifferenzen und dadurch bedingte induktive Effekte auf Nachbargruppen.
3. Charakter der Hybridisierung der Bindungsfunktion.
4. Elektromere Effekte.

Abb. 3. zeigt Kernresonanzspektren der Verbindung Diäthyl-Aluminiumhydrid, die Protonen in dreierlei Bindung enthält, die „chemisch"

nicht „gleichwertig" sind und entsprechend Resonanzen an drei verschiedenen Stellen des Feldes bzw. der Frequenz zeigen (Signalgruppe *a*, *b* und *c*).

Die mittlere Signalgruppe (*a*) stammt von den Protonen der Methylgruppen. Ihre Bindungen sind kaum beeinflußt, weil induktive Effekte in C-Ketten nach dem α-Atom im wesentlichen abgeklungen sind. Dagegen „saugen" die am Aluminiumatom unmittelbar gebundenen

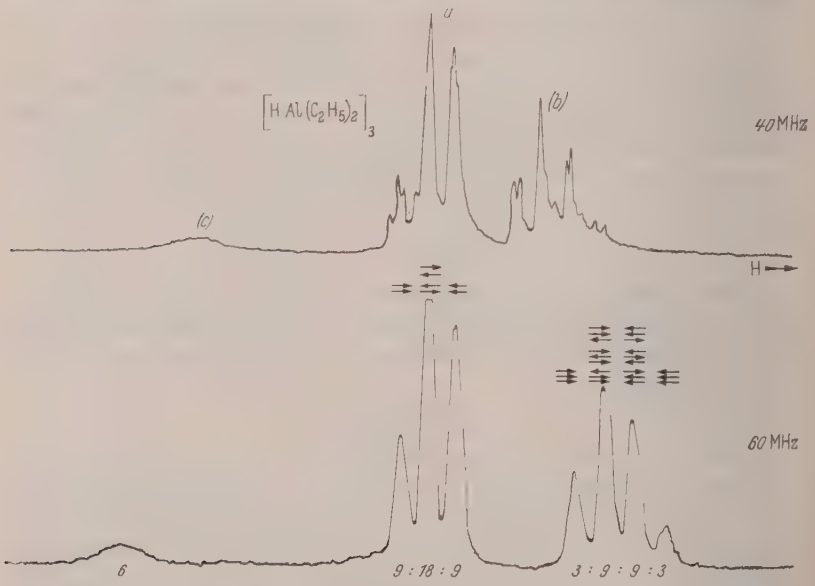


Abb. 3. Protonenresonanzspektrum des Diäthyl-aluminiumhydrids bei 40 und 60 MHz. — *a* Signalgruppe der Methylprotonen, *b* der Methylenprotonen. Die Pfeile veranschaulichen die Spinkombinationen (der jeweiligen Nachbargruppe), die die Kopplungsaufspaltung verursachen. *c* Signal der Hydridprotonen. — Die Zahlen bezeichnen die relativen Signalstärken

C-Atome der Methylengruppen auf Grund ihrer (gegenüber dem Al) größeren Elektronegativität etwas negative Ladungsdichte vom Al auf, die sich auch den CH-Bindungen mitteilt und so deren Protonen mehr abschirmt. Im Gegensatz zu Protonen in CH_2-Gruppen, die an Sauerstoff gebunden sind, z. B. in Äthanol, erscheint ihr Signal (*b*) daher bei größerem H_0-Feld als das der unbeeinflußten Methylgruppe. Bei kleinerem Feld liegt das Signal (*c*) des am Al-Atom direkt gebundenen Wasserstoffs — obwohl hier sicher eine Polarisation gemäß $\overset{\delta+}{\text{Al}}-\overset{\delta-}{\text{H}}$ besteht —, offensichtlich, weil hier der Wasserstoff weniger in die gesamte Elektronenhülle des Bindungspartners einbezogen wird als etwa in einem Kohlenstoffatom (Überwiegen der unter 1. genannten Einflüsse).

Für den organischen Chemiker zur Strukturermittlung besonders wertvoll sind die polarisierenden Einflüsse von Liganden, deren *Elektronegativität* von der des gebundenen Kohlenstoffatoms merklich abweicht, auf die Lage des Protonensignals der CH-Bindung. Abb. 4 zeigt eine Skala von möglichen Differenzierungen an den verschiedensten Äthylverbindungen mit „negativen" und „positiven" Substituenten. Die Signale der Methylen- und der Methylgruppen erscheinen um so weiter getrennt, je größer die Differenz der Elektronegativität des Substituenten zu der von Kohlenstoff bzw. zu der der Äthylgruppe ist. Positive Differenzen ergeben Methylgruppensignale bei kleinerer, negative Differenzen solche bei höherer Feldstärke als der für die Methylgruppensignale. Bor polarisiert als *schwach* positiver Substituent, so daß die in Paraffinen gerade noch meßbaren Unterschiede in der magnetischen Abschirmung zwischen $-CH_2-$ und $-CH_3$ aufgehoben sind. Von da aus „überholt" mit abnehmender Elektronegativität des Substituenten das Methylengruppensignal das der Methylgruppe. Nach Dailey u. Shoolery[15] würde man so aus dem Signalabstand eine Elektronegativitätszahl für Aluminium in $Al(C_2H_5)_3$ von 1,2 und in dem Komplex $Na^+[(C_2H_5)_3Al \cdot F \cdot Al(C_2H_5)_3]^-$ von nur 0,7 bis 0,8 erhalten. Dieser niedrige Wert deutet an, wie weitgehend die negative Ladung des Anions über den ganzen Komplex verschmiert ist.

Elektronegativitätsvergleiche auf Grund von chemischen Verschiebungen dürften aber nur dann zu eindeutigen Ergebnissen führen, wenn man die induktive Wirkung auf *gleichartige* Gruppen bzw. Bindungen als Indicator heranzieht. (So ist σ für die Protonen in H_2 und in HF nur wenig verschieden!)

Eine Polarisation durch *zwei* Nachbargruppen verstärkt im allgemeinen die chemische Verschiebung, wenn die Einflüsse gleich gerichtet sind (2 positivierende oder 2 negativierende Gruppen, vgl. Abb. 17, S. 201).

II. Indirekte Spin-Spinkopplung

Die gezeigten Spektren weisen nun noch eine deutliche Unterstruktur auf, die von einer weiteren, bisher noch nicht erläuterten, *intra*molekularen Modifizierung des inneren Feldes am Kernort herrührt und eine zusätzliche, für die Strukturanalyse unschätzbare Merkmalsgruppe darstellt: die Austauschkopplung der Bindungselektronen zwischen benachbarten Kernspins. Ohne auf Einzelheiten einzugehen, bedeutet das z. B. für die Äthylgruppe, daß die möglichen Einstellungen der Protonenspins der CH_2-Gruppe im äußeren Feld (vgl. Abb. 3) über die Elektronenpaarbindungen zwischen beiden Gruppen am Ort der Protonen der CH_3-Gruppe entsprechende Energieunterschiede setzt. Jedes Elektron einer Paarbindung erfährt während seiner „Zugehörigkeit" zu einem Kern mit Eigenspin das durch dessen spezielle Einstellung des magnetischen

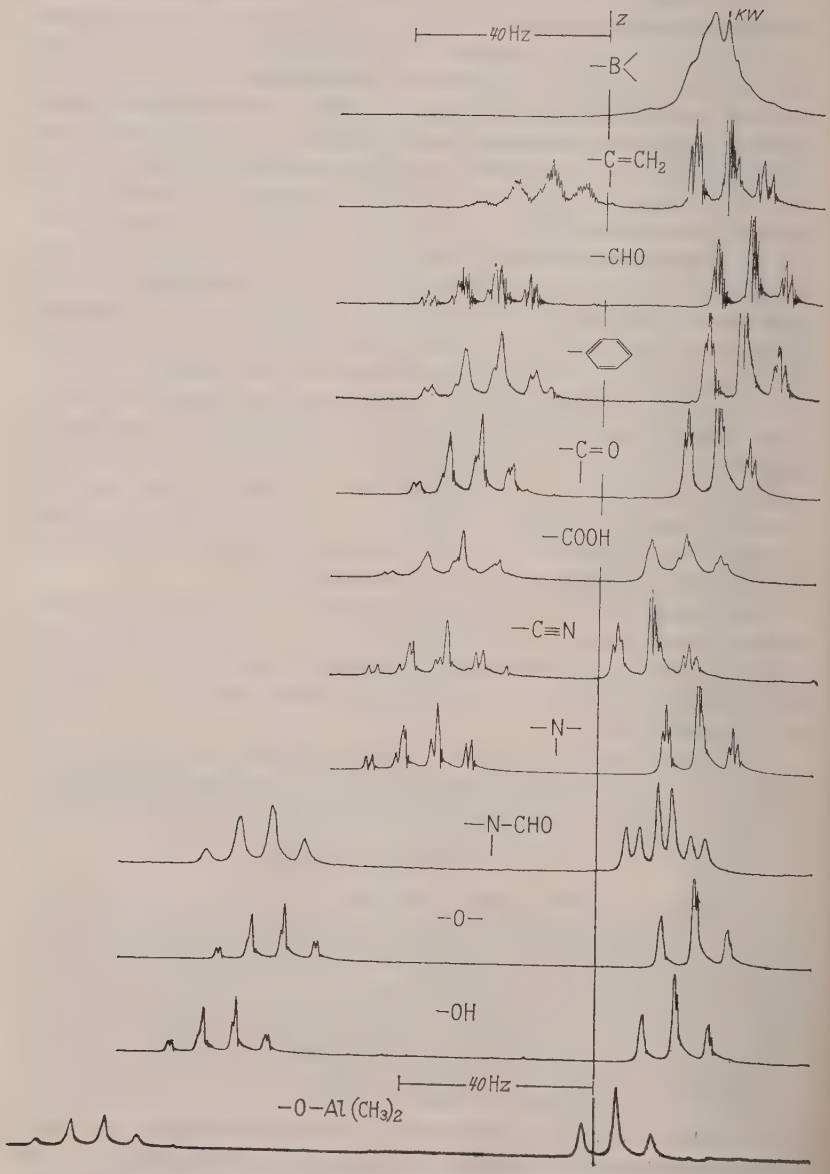


Abb. 4a. Kernresonanzspektren der Äthylgruppen verschiedener Verbindungen, gebunden an Gruppen mit größerer Elektronegativität als der von paraffinischem Kohlenstoff

Kernmomentes bewirkte Zusatzfeld und überträgt es über das fest antiparallel mit ihm gekoppelte Partnerelektron der Bindung auf den Nachbarkern, usw., bzw. wenn dieser, wie ^{12}C (glücklicherweise) keinen Spin

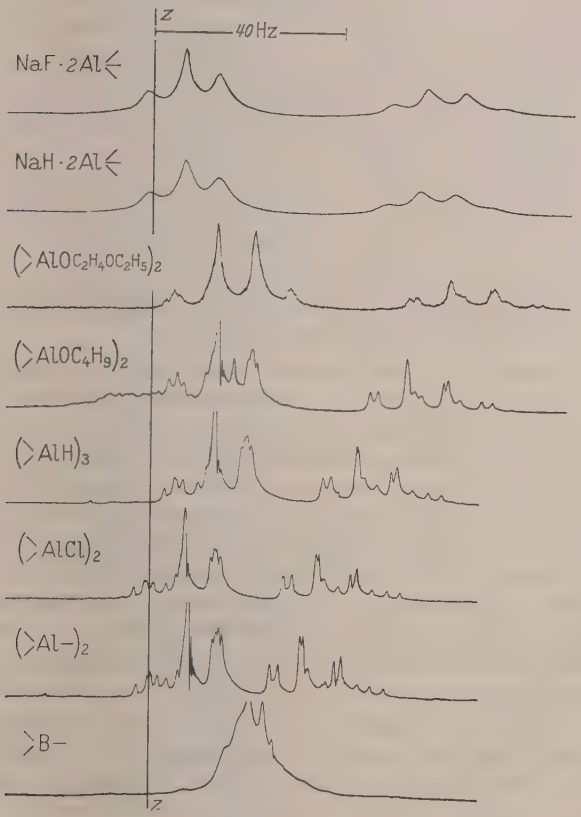


Abb. 4b. Kernresonanzspektren der Äthylgruppen verschiedener Verbindungen, gebunden an Gruppen mit kleinerer Elektronegativität als der von paraffinischem Kohlenstoff. — Abb. 4b bildet die Fortsetzung von Abb. 4a nach „oben". Zur besseren Orientierung ist das Spektrum des Bortriäthyls wiederholt. — Die Spektren sind nach der Cyclohexanbande (*Z*) bzw. nach der durchschnittlichen Lage der Methylgruppe in einem gesättigten Kohlenwasserstoff (*KW*) orientiert

besitzt, über weitere mit ihnen richtungsgekoppelte (sp^3!) Elektronenpaare bis zu den Protonen des nächsten (Kohlenstoff-)Atoms. Da die Protonen innerhalb der CH_2-Gruppe als gleichwertig anzusehen sind, sind die beiden Einstellungen mit antiparallelem Kernspin energetisch nicht unterschieden und führen zum gleichen Signal, aber wegen des

doppelten statistischen Gewichtes mit der doppelten Intensität. Eine Methylgruppe, die an eine CH_2-Gruppe gebunden ist, spaltet also in ein dreifaches Signal mit den Amplituden 1.2 und 1 auf.

Entsprechend bewirken die 4 Einstellungen der Methylgruppenprotonen für das CH_2-Gruppensignal eine Vierfachaufspaltung mit Signalstärken, die sich wie 1:3:3:1 verhalten.

Ganz allgemein vervielfacht eine Gruppe mit n Protonen ($I = {}^1/_2$) gemäß der $2n \cdot I + 1$ Einstellungsmöglichkeiten ihres Gesamtspins $n \cdot I$ das Signal seiner Nachbargruppe in $n + 1$ Linien, deren relativer Anteil am Gesamtsignal im Idealfall dem statistischen Gewicht entspricht, mit der jede Einstellmöglichkeit im äußeren Feld auftritt. Aber nur die Kopplung zwischen energetisch *unterscheidbaren* Protonen führt zu einer Aufspaltung. Bei C—C-Einfachbindung wird sie im allgemeinen nur über zwei C-Atome hinweg deutlich erkennbar übertragen. Spin-Spin-Kopplungsgröße und -reichweite sind sicher ein empfindlicher Indicator für die Art der übertragenden Bindungsfunktion.

Eine Kopplung über *mehr* als eine Bindung ist über Bindungen der M-Schale sicher weniger wirksam, zum mindesten bei den metallischen Elementen (lockere Elektronenhülle) dieser Periode (parallel mit Erfahrungen[42] über Bindungskopplung im IR): Die aus Abb. 3 (S. 182) ersichtliche Verbreiterung des Al–H-Resonanzsignals rührt her von nichtaufgelöster Spinkopplung des Hydridwasserstoffs mit dem *Aluminium*kern ($I = {}^5/_2$). Bei einer besseren Auflösung müßten sich 6 gleichintensive Komponenten zeigen. Die Verwischung dieser Struktur kommt möglicherweise (außer durch Quadrupolmomentbeeinflussung) daher, daß der Hydridwasserstoff durch Assoziation mit 2 Al-Atomen[26] in Beziehung steht; aber eine Rückwirkung des Al-Momentes auf die C—H-Resonanzen ist nicht erkennbar.

Die Größe der Aufspaltung wird durch den Kopplungsfaktor $J_{AB} = J_{BA}$ beschrieben und ist im Gegensatz zur chemischen Verschiebung unabhängig vom äußeren Feld (Unterscheidungsmöglichkeit!).

Wie Abb. 3 (S. 182) und Abb. 4 (S. 184/185) zeigen, sieht allerdings das Aufspaltungsbild häufig noch komplizierter aus, und zwar um so mehr, je geringer der Signalabstand der koppelnden Gruppen ist, also wenn J vergleichbar δ wird. Dabei verschieben sich die relativen Intensitäten der einzelnen Hauptlinien einer Signalgruppe von den genannten einfachen ganzzahligen Verhältnissen zugunsten der einander zugekehrten (inneren) Linien der beiden koppelnden Gruppen auf Kosten der abgewandten (äußeren) Linien, unter Umständen bis zu deren Verschwinden. Abb. 3, 4, sowie auch Abb. 7 (S. 190) u. a. vermitteln dazu reichlich Anschauung.

Die erwähnte weitere *Aufspaltung höherer Ordnung** ist bedingt durch die Rückwirkung der Kopplung, wobei neue Kombinationsmöglichkeiten der erwähnten Feinstrukturterme entstehen, die nicht mehr nur von der Summenquantenzahl *einer* Gruppe, sondern von denen *beider* Gruppen abhängen. Diese komplexen Spinaufspaltungen höherer Ordnung sind für den Chemiker eher irreführend als nützlich, weil durch sie die sichere Festlegung der Nachbarschaft einer Gruppierung von n gleichwertigen Protonen erschwert wird, da die sie charakterisierende Aufspaltung der Nachbargruppe in $n+1$ Hauptlinien durch die Unterstruktur verschleiert sein kann. Durch Aufnahme bei höherer Feldstärke ist jedoch unter Umständen auch ohne schwierige Rechnungen eine Entwirrung möglich, da sich hierdurch bei gleichbleibender Spin-Spin-Kopplung J_{AB} die Signaltrennung $H_A - H_B$ bzw. $\nu_A - \nu_B$ vergrößert und sich gleichzeitig die sekundäre Aufspaltung wegen des kleineren Verhältnisses J/δ verringert. (Vgl. die Vereinfachung des Spektrums durch Felderhöhung in Abb. 3.)

Eine weitere Erschwernis in der Zuordnung tritt auf, wenn eine XH_n-Gruppe mit *mehr als nur einer* α-ständigen Nachbargruppe koppelt. Dabei erhöht sich die Multiplizität ihres Signals — abgesehen von der Aufspaltung zweiter Ordnung — maximal auf das Produkt der $n+1$ Spin-Einstellmöglichkeiten jeder dieser Nachbargruppen.

Für die CH-Gruppe der Diäthylessigsäure $(CH_3 \cdot CH_2)_2CH \cdot COOH$ würde das z. B. eine $3 \times 3 = 9$fache Aufspaltung durch die beiden CH_2-Gruppen, und für diese eine $2 \times 4 = 8$fache Aufspaltung durch die an sie gebundene CH- und CH_3-Gruppe bedeuten. Eine solche starke Aufsplitterung des Gruppensignals durch die Kopplung mit mehreren Nachbargruppen kann außerdem die unangenehme Folge haben, daß sich die (der gegebenen Protonenzahl der Gruppe proportionale) Signalintensität auf so viele (binomial abgestufte) Linien verteilt, daß man nur die stärksten Mittellinien erkennt oder das ganze Signal im Störpegel verliert.

Chemische Austauschvorgänge können Spinkopplungen unwirksam machen, wenn ihre Häufigkeit groß ist gegenüber der Frequenz der Linienaufspaltung (J_{AB}). Das bekannteste Beispiel[5] dafür ist schwach angesäuertes Äthanol mit einfachem, statt dreifachem OH- und vierfachem statt achtfachem CH_2-Signal. Auch die Valenzinversion am Stickstoffatom kann eine Spinkopplung unterbrechen.

Über die Möglichkeiten, die indirekte Spinkopplung, vor allem mit fremden Kernen, aber auch durch Kerne der gleichen Art zum Zwecke der Zuordnungserleichterung durch Doppeleinstrahlung aufzuheben, vergleiche man Anderson[2], Bloom u. Shoolery[12], Schaeffer, Shoolery u. Jones[40], Ogg u. Ray[33], u. a.

* Nicht zu verwechseln mit der (temperaturabhängigen) Linienverdoppelung des Methylsignals in N-diäthylformamid (4. Spektrum von unten in Abb. 4a), die von einer Rotationsbehinderung der Äthylgruppen herrührt.

III. Besondere Verhältnisse bei olefinischen und aromatischen Systemen

Besonders vielfältig ist die spektrale Differenzierung der Resonanzsignale von Protonen an Gruppen und Systemen mit Doppelbindungen und aromatischen Bindungen. Ihre Lage entspricht einer wesentlich geringeren magnetischen Abschirmung verglichen mit der Lage von aliphatischen C—H-Signalen, auch solchen, die durch negative Gruppen beeinflußt sind. Man führt dies auf die Überlagerung eines sekundären induzierten Paramagnetismus aus der Beimischung geringer Anteile angeregter paramagnetischer Elektronenzustände zum Grundzustand[39] zurück, der zu den auf S. 181 unter 1—4 genannten diamagnetischen Einflüssen hinzukommt und auf Mesomerien sicher besonders empfindlich anspricht. Nach Brügel[13] läßt sich sogar durch einen aus den gegenseitigen Verschiebungswerten und ihren gegenseitigen Spinkopplungen gebildeten Parameter Richtung und Größe solcher mesomerer Effekte zahlenmäßig erfassen. Entsprechend dem oben über Elektronegativitätswerte Gesagten muß man aber auch hier darauf achten, daß man immer das gleiche System als Indicator benutzt. Die erwähnten Untersuchungen sind an Vinylderivaten[13] ausgeführt worden und erfordern wegen der umfangreichen Wechselwirkungsmatrix sehr aufwendige Rechnungen mit Elektronenrechnern.

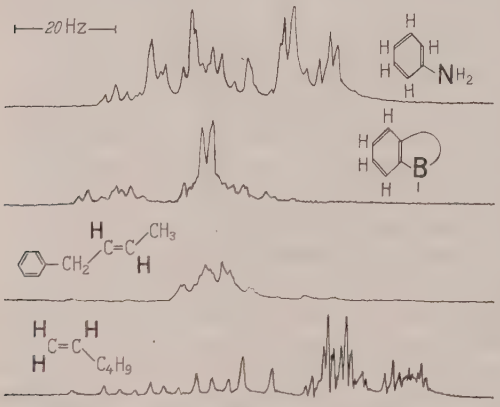


Abb. 5. Beispiele für Aufspaltungsbilder von aromatischen und olefinischen Protonensignalen. Sie stimmen im Maßstab, aber nicht im Bezugspunkt der Abzisse überein

Denn ein weiteres Merkmal der Systeme mit π-Bindungen besteht darin, daß sich sowohl Spinkopplungen als auch chemische Verschiebungen über *mehr* als 2 C-Atome fortpflanzen können.

Abb. 5 soll zeigen, zu welch linienreichen Spektren das führt, selbst wenn nur wenige chemisch gering unterschiedene, aber individuell gekoppelte Protonen miteinander verbunden sind. Die Aufhebung der mehr oder weniger vollständigen Entartung dreier gleichwertiger Protonen etwa beim Übergang von einer Methylgruppe zu einer Vinylgruppe*

* *Alle* Protonen einer Vinylgruppe verhalten sich unterschiedlich. Das gilt sowohl hinsichtlich ihres δ (vgl. dazu auch E. G. Hoffmann[24]), als auch ihrer Kopplung. Dabei kann man annehmen, daß die Protonen in trans-Stellung enger miteinander gekoppelt sind als die cis-Protonen.

oder einem an jedem C anders substituierten Cyclopropanderivat ($A_3 \rightarrow ABC$)* führt zu einem Termschema, in dem bereits fünfzehn Übergänge möglich sind (Abb. 6). Durch weitere Kopplung mit benachbarten CH_2-Gruppen vermehrt sich diese Zahl beträchtlich. So kann man z. B. im Spektrum von Hexen-1 der Abb. 5 für den olefinischen Wasserstoff über 33 verschiedene Linien abzählen. Differenzierung durch

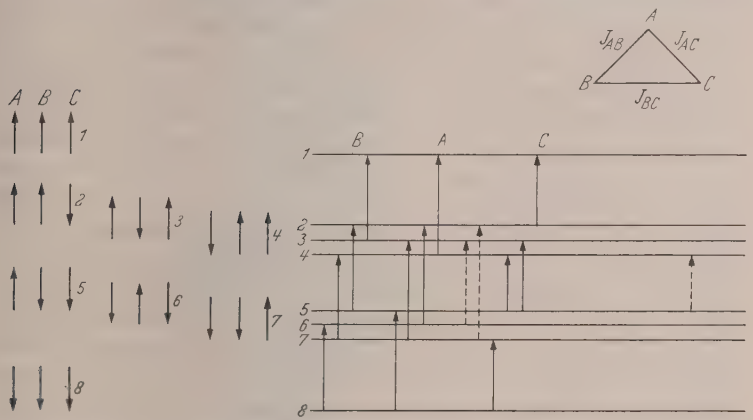


Abb. 6. Übergänge im *ABC*-Problem (rechts) und ihre zugehörigen Spinkombinationen (links), schematisch: Lage und Reihenfolge der Terme 2, 3, 4 und 5, 6, 7 willkürlich. — *A*, *B*, *C* miteinander koppelnde Protonen mit geringer chemischer Differenzierung; J_{AB}, J_{AC}, J_{BC} Kopplungskonstanten. — Gestrichelte Pfeile entsprechen Kombinationsfrequenzen, die dem gleichzeitigen Umklappen aller drei Spins entsprechen

elektromere Effekte an Aromaten beobachteten wir besonders deutlich, wenn am Ring mit Atomen substituiert ist, die einsame Elektronenpaare oder Elektronenlücken besitzen mit starken Donator- resp. Acceptoreigenschaften, wie z. B. O und N, bzw. Bor (Abb. 5). Das aromatische Protonensignal, in Alkyl- und Chlorbenzol praktisch einfach, spaltet sehr vielfältig in Liniengruppen auf, die man Protonen in o-, p-, m- usw. Stellung zuordnen kann.

Ähnliche Kopplungsbeziehungen führen zu *ähnlichen* Linienanordnungen. So zeigt das Spektrum von 4,6,8-Trimethylazulen[20] (Abb. 7) für die Protonen *a* und *b* des Fünfringes eine Liniengruppe, die die gleiche Linienzahl in der gleichen Intensitätsabstufung aufweist, die Bernstein für die analog angeordneten Ringprotonen von 2,6-Dimethylpyridin

* Die Terminologie stammt von Bernstein u. Mitarb.[8,34,41] Gleichwertige Kerne werden mit dem gleichen großen Buchstaben des Alphabets bezeichnet mit der Anzahl als Index. Für geringe Verschiebungen wählt man die Anfangsbuchstaben, für Kerne, die großen Verschiebungen unterliegen, und für andersartige Kerne die Endbuchstaben des Alphabets. Durch die Symbolkombination wird der Ansatz der Rechnung charakterisiert.

(Lutidin)[8] und 2,6-Dideuteropyridin[41] experimentell und durch Rechnung (AB_2-Problem) gefunden hat. Die aus dem Spektrum des Azulenderivates sich ergebende Gleichwertigkeit der beiden *b*- bzw. *c*-Protonen beweist den Bindungsausgleich in diesem konjugierten System. Daß sich auch in komplizierten Verbindungen dieser Art unter günstigen Umständen Zuordnungen treffen lassen, die für den

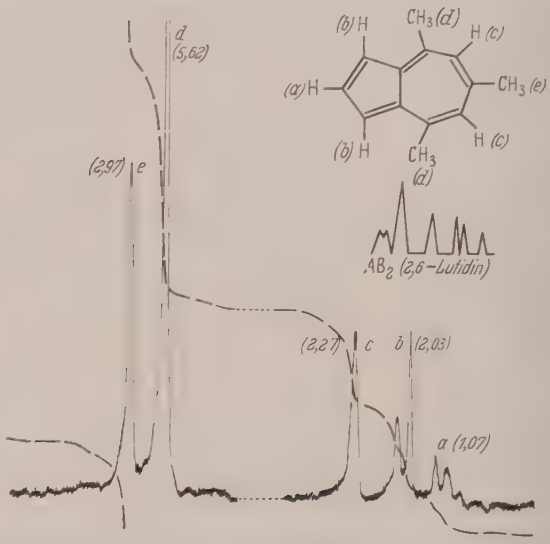


Abb. 7. Signalzuordnung für das Protonenresonanzspektrum von 4, 6, 8-Trimethylazulen. — *a, b, c, d, e* bedeuten chemisch unterschiedene Protonen bzw. die zugehörigen Signalgruppen, zusammen mit den gemessenen Signalintensitäten

Chemiker besonders aufschlußreich hinsichtlich reaktiv ausgezeichneter Stellen des Moleküls sind, ist kürzlich an den von Hafner u. Mitarb.[21] synthetisierten Pentalen- und Heptalenderivaten gezeigt[25] worden.

Wenn sich so auch häufiger a priori aus Protonenspektren recht weitreichende und eindeutige Angaben über die Struktur einer Verbindung machen lassen, besonders bezüglich des im Infraroten nicht gut erfaßbaren CH-Gerüstes, so haben doch die oben angedeuteten Komplikationen gezeigt, daß es wünschenswert ist, auf ein größeres Material von Vergleichsspektren und Zuordnungen zurückgreifen zu können. Die Frage der Dokumentation ist für die Protonenresonanz ähnlich wichtig wie für die IR-Spektroskopie. Hier sei auf die ausgezeichnete und gründliche Vorarbeit hingewiesen, die Chamberlain[14] geleistet hat in der Sichtung und Ordnung eines umfangreichen

Erfahrungsmaterials* der Humble-Oil-Company nach Gruppenmerkmalen — ähnlich den ersten Tabellen dieser Art, die seinerzeit von Gore u. Colthup[17] für Infrarotfrequenzen aufgestellt wurden.

IV. Intensität der Resonanzsignale

Obwohl auf einem *Absorptions*prozeß von Energie beruhend, verhält sich die Kernresonanzspektroskopie in *quantitativer* Hinsicht mehr wie eine *emissions*spektroskopische Methode, vergleichbar etwa dem Raman-Effekt. Der Abhängigkeit der Signalstärke von den spezifischen Streukoeffizienten im Raman-Effekt entspricht bei der Kernresonanz die Abhängigkeit von den magnetischen und den mechanischen Eigenschaften (γ) der untersuchten Kernsorte. (Von ^3H abgesehen, liefert ^1H die stärksten Signale.) In beiden Fällen hängt die Signalstärke außerdem von der Intensität der Einstrahlung ab und schließlich von der Zahl der oscillationsfähigen Teilchen, die im empfindlichen Volumen untergebracht werden können. In letzter Hinsicht sind beide Effekte auf ein wesentlich schmaleres Empfindlichkeitsintervall eingeengt als etwa die typische Absorptionsspektroskopie im UV und IR. Bei Protonenresonanzspektroskopie in Höchstauflösung, wie sie für Strukturprobleme gefordert wird, ist z. B. das empfindliche Volumen auf mehrere Mikroliter Substanz begrenzt, um unvermeidliche Feldinhomogenitäten *innerhalb* der Probe auf ein Minimum herabzusetzen. Eine weitere Einschränkung bringt die Tatsache mit sich, daß die Intensität des Hochfrequenzfeldes, dem die Kerne in Resonanz Energie entziehen, auf sehr kleine Werte beschränkt werden muß, soll nicht Sättigung eintreten. Denn die energieärmeren Zeeman-Terme sind im thermischen Gleichgewicht gemäß der Boltzmann-Verteilung (bei $H_0 \sim 10$ kG) nur mit etwa $0{,}01\,‰$ Protonen stärker besetzt, und nur dieser geringe Überschuß trägt zum Signal bei. Bei zu starker Einstrahlung kann sich diese Zahl so stark verringern, daß zur Protonengesamtzahl keine Proportionalität mehr besteht. Bei langsamer Registrierung (stationäre Abtastung der Resonanzkurve) ist die Gefahr der Sättigung größer. Eine zu schnelle Registrierung dagegen ist mit Nachschwingerscheinungen des Spinsystems nach dem Resonanzdurchgang verbunden (vgl. Abb. 10, S. 194), die eine quantitative und qualitative Auswertung vereiteln können. Keine der genannten Störungen läßt sich bei den meist sehr scharfen Linien organischer Flüssigkeiten ganz vermeiden (bei reinem Wasser erzeugt ein Hochfrequenzfeld von nur 0,01 mG bereits $\sim 40\,\%$ige Sättigung), doch findet sich im allgemeinen ein Optimum der Meßbedingungen, das quantitative Auswertung zuläßt.

* Das genannte Material ist gleichzeitig als Spektrensammlung erschienen in der Form der bekannten Datenblätter des American Petroleum Institute Research Project 44 (API) für Infrarot-, Raman-, Ultraviolett- und Massenspektren.

Zwar kann in speziellen Fällen die Ermittlung der *Zusammensetzung einer Stoffmischung* mit Hilfe der Intensität von Protonenresonanzen, in denen sich die einzelnen Komponenten unterscheiden, interessant werden (Abb. 20, S. 203), weil andere Methoden versagen. — Solche Analysen sind allerdings nicht sehr empfindlich oder genau. — Viel wichtiger dagegen, ja unentbehrlich, ist die Hilfe, die die *Zuordnung* von Kernresonanzspektren aus der Kenntnis der Intensitäten der durch chemische

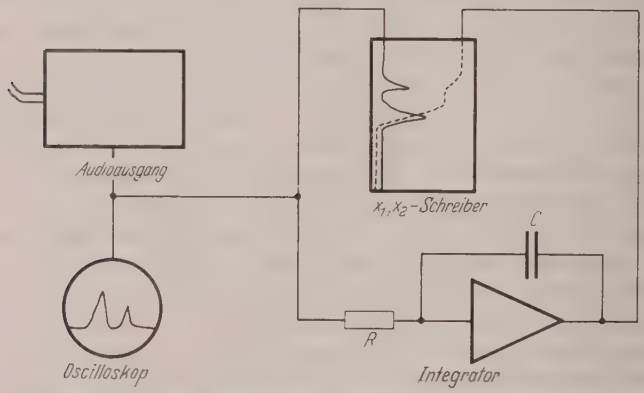


Abb. 8. Blockschema zur direkten elektronischen Signalintegration [vgl. E. G. Hoffmann, Z. analyt. Chem. **164**, 182 (1958)]

Verschiebung getrennten Signalgruppen erfährt. In erster Näherung ist die Signalintensität proportional nur der *Anzahl* Protonen, die zu dem Signal beitragen, unabhängig davon, aus welcher Gruppe sie stammen. Der aus Elementaranalyse und Molekulargewicht bekannte stöchiometrische Wasserstoffanteil läßt sich so auf einzelne Gruppen aufteilen: Ein Kernresonanzspektrum ermöglicht eine *gezielte* CH-Analyse. Man könnte die Untersuchungsmethode etwa als eine „*Gaschromatographie funktioneller Gruppen*" charakterisieren.

Eine quantitative Auswertung in dieser Hinsicht ist allerdings nur über die *Integral*intensitäten durchführbar. Denn die Breite der Linien hängt in ungleich höherem Maße als bei der Molekularspektroskopie im optischen Bereich von den viel weniger gut beherrschbaren Aufnahmebedingungen ab, etwa über die Inhomogenitäten des äußeren Feldes, über die (auf auch geringere Beimengungen unter Umständen sehr empfindliche) transversale Relaxationszeit (T_2) und die Intensität der HF-Einstrahlung. Der Integralwert ist auf diese Einflüsse *wesentlich* unempfindlicher. Eine partielle Sättigung, wenn sie nicht zu groß ist, oder eine geringe Abweichung vom „stationären" Signaldurchgang macht sich erst dann störend auf den Integralwert der Signalstärke bemerkbar, wenn T_2 sich für die einzelnen Signale stärker unterscheidet.

Bei durch Spinkopplung stärker aufgesplitterten Signalen ist die Integration zum Teil mit erheblichem Empfindlichkeitszuwachs verbunden und bietet außerdem durch die Erfassung der Gruppe als Ganzes eine zusätzliche Erleichterung der Auswertung. Und fallen die Signale mehrerer Gruppen wegen zu geringer chemischer Verschiebung mehr oder weniger zusammen, so läßt sich durch Integration doch wenigstens ihre Summenintensität angeben.

Wir integrieren die Signalspannung *direkt* ohne vorherige Umsetzung elektronisch über ein RC-Glied und einen unterbrecherstabilisierten Rechenverstärker mit hochkonstanter Spannungsversorgung, einer Kombination, die wir auch für zahlreiche andere Signalintegrationsprobleme[23] gebaut haben. Abb. 8 veranschaulicht das Anordnungsschema. Bequem und übersichtlich ist es, wenn man die Signale differentiell und integral mit einem Zweifunktionenschreiber auf dem gleichen Blatt synchron registriert. In Abb. 7 (S. 190) wurde schon ein Anwendungsbeispiel gezeigt.

C. Bemerkungen zur Kontrolle der experimentellen Bedingungen

Um all die Möglichkeiten der Methode auszuschöpfen, die bisher erörtert worden sind, müssen an Funktion und Handhabung des Meßsystems erhebliche Anforderungen gestellt werden:

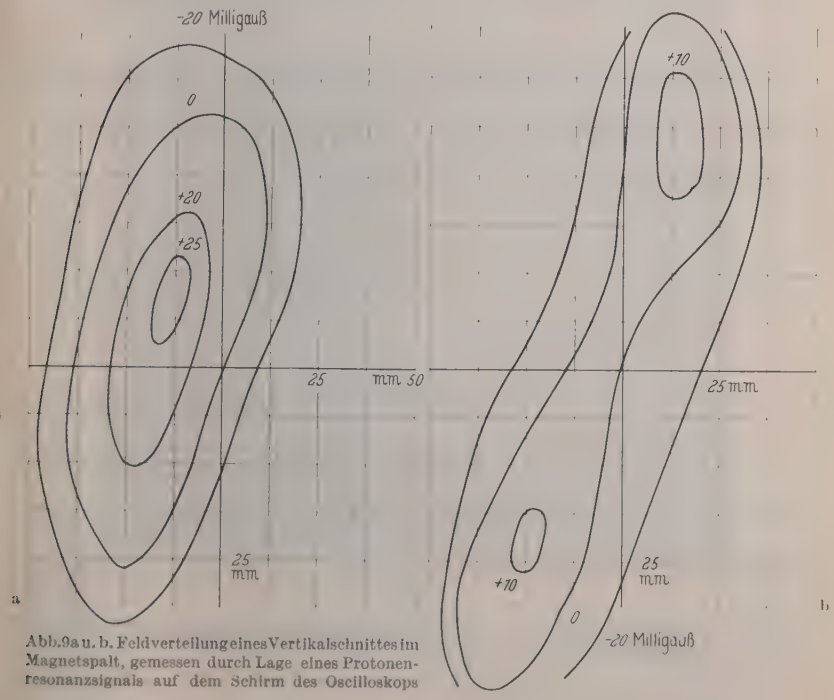
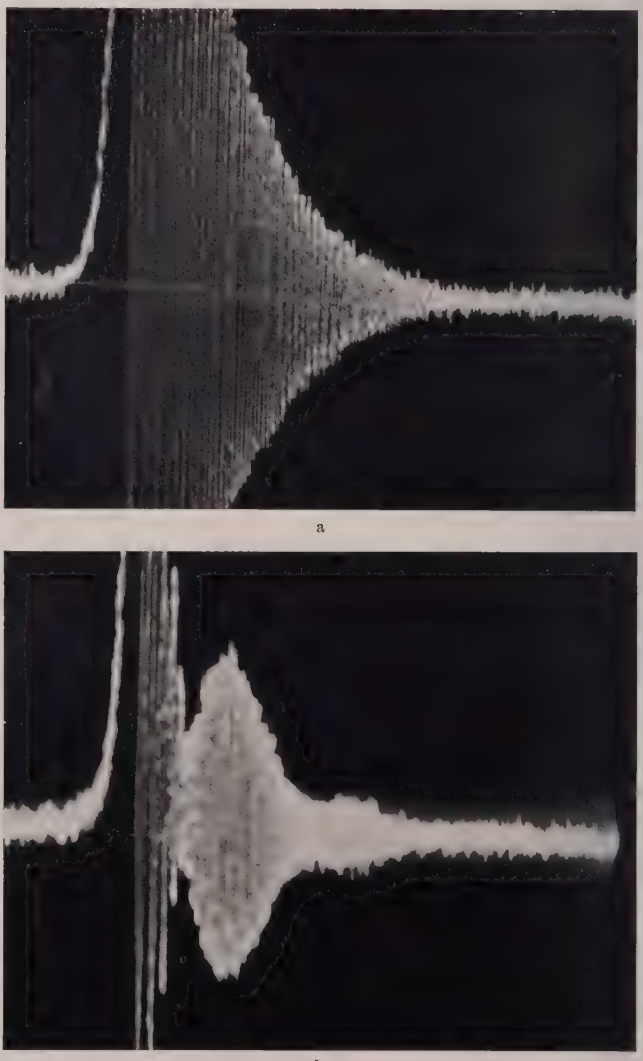


Abb. 9a u. b. Feldverteilung eines Vertikalschnittes im Magnetspalt, gemessen durch Lage eines Protonenresonanzsignals auf dem Schirm des Oscilloskops

1. Höchste Auflösung, d. h. Homogenität des polarisierenden Feldes, um auch noch die charakteristischen Einzelheiten linienreicher (vielfach koppelnder, z. B. konjugierter) Systeme zu erfassen: auf 0,1 mG und besser ($<$ 10ppb*) bei



a

b

Abb. 10 a u. b. Interferenzbilder („wiggles") des Wasserprotonensignals bei schneller Feldänderung (etwa 30 mG/sec). a (oben) bei guter vertikaler Homogenität des polarisierenden Magnetfeldes H; b (unten) bei schlechterer vertikaler Homogenität und „field-splitting"

* ppb $\equiv 10^{-9}$.

H_0 = 9400 G (für 40 MHz) bis 14100 G (für 60 MHz). Ein kontinuierliches Arbeiten ist nur möglich, wenn diese Auflösung über längere Zeit erhalten bleibt.

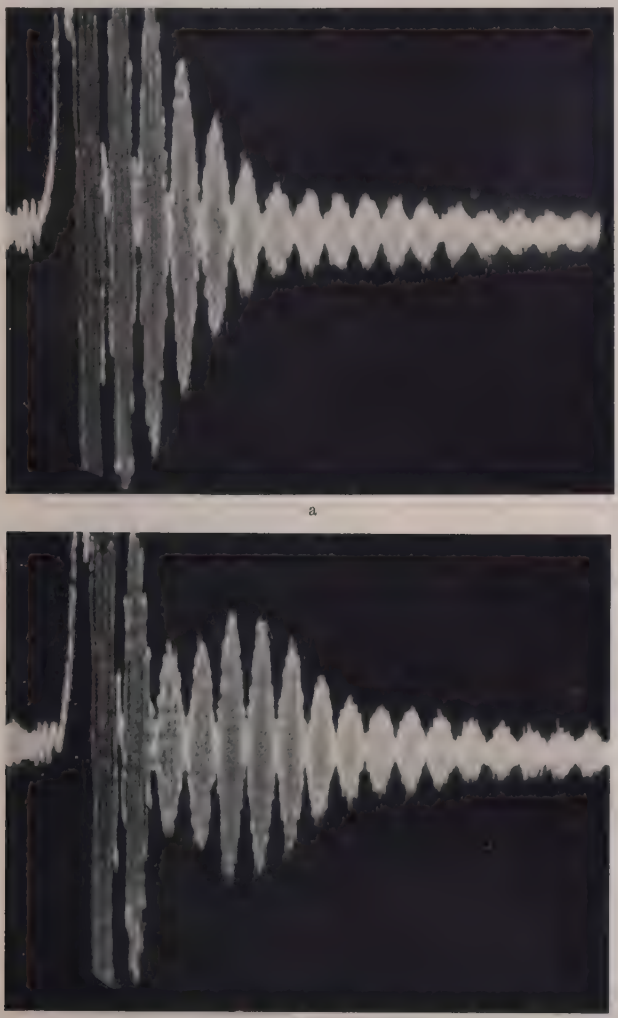


Abb. 11a u. b. Interferenzbilder des Methylprotonensignals von Acetaldehyd bei schneller Feldänderung (etwa 7 mG/sec). a (oben) bei guter vertikaler Homogenität; b (unten) bei befriedigender vertikaler Homogenität, aber „field-splitting"

2. Ebenso wichtig ist die Langzeitkonstanz des Feldes. Sie ist unerläßliche Voraussetzung für eine genaue Signalintegration, da die RC-Integration einen linearen Zeitmaßstab voraussetzt. Eine Drift — in praxi nicht zu vermeiden —

soll langsam und stetig bleiben. Die Einrichtungen zur Feldänderung zwecks Abtastung der Resonanzstellen soll einwandfrei linear arbeiten. Erwartet wird, daß sich Signalabstände von etwa 3 ppm des Feldes auf besser als 1—2% ausmessen lassen.

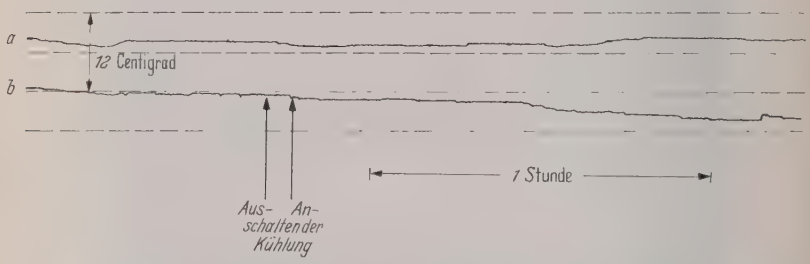


Abb. 12. Konstanz der Kühlwassertemperatur des Elektromagneten, *a* optimal, *b* gestört durch kürzere Unterbrechung der Regelkühlung des Thermostaten

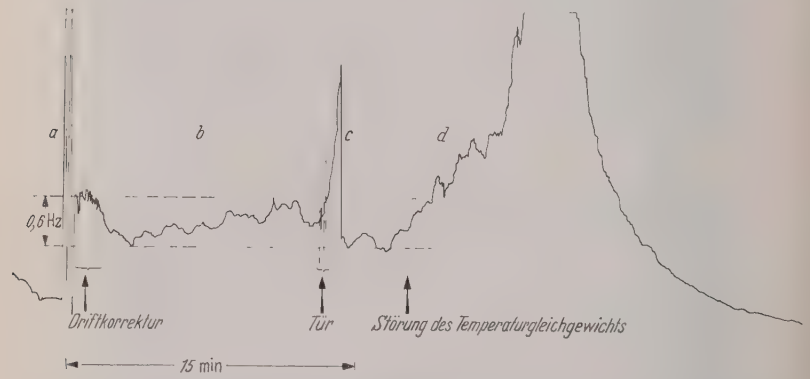


Abb. 13. Protonenresonanz von H_2O, auf dem obersten Drittel der steilen Flanke des Signals durch Abschalten der *will*kürlichen Magnetfeldänderung (Kippmodulation) ΔH festgehalten. *a* Steilheit der Signalflanke, *b* optimale *un*willkürliche Feld- und Frequenzschwankung, *c* erneute Driftkorrektur nach Störung durch Luftzug (Tür), *d* Driftänderung durch Störung des Temperaturgleichgewichtes, Pfeil entspricht „Ausschaltung der Kühlung" (des Thermostaten) in Abb. 12

Zu 1: Bei einem Elektromagneten hängt die Feldhomogenität ganz wesentlich von der Art ab, mit der der Experimentator die Magnetisierung vornimmt. Da sich die Polmitten eher sättigen, muß anfangs ein den Resonanzwert übersteigendes Feld eingestellt werden, um die Randbezirke aufzufüllen. Abb. 9 zeigt zwei Feldverteilungen aus der Praxis. Beide, die eine mit kuppelförmiger Feldanhebung (a), die andere mit einer Senke zwischen zwei Anhebungen (b), sind nicht ideal, aber doch brauchbar. Wir halten es für wesentlich, durch eine solche Auslotung des Feldes über eine größere Fläche einen Überblick zu erlangen. Denn die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Ort guter Auflösung über längere Dauer erhalten bleibt, wächst, wenn sich dieser Ort in einem Feldbereich befindet, der auch in der weiteren Umgebung nur kleinere Gradienten enthält. Stellen mit guter Homogenität lassen sich leicht auffinden, wenn man die Interferenzerscheinungen als Test heranzieht, die sich beim schnellen Überstreichen der Resonanzlinie[4,18] einstellen. Eine einfache

Linie, etwa von Wasser, ergibt in einem Feld guter Homogenität einen Zug von Signalschwebungen, sogenannte „wiggles", deren Amplitude exponentiell mit e^{-t/T_2} abfällt* (Abb. 10a).

Inhomogenitäten offenbaren sich durch kompliziertere Schwebungsbilder (Abb. 10b) oder übermäßig rasches Abklingen. Für das Doppelsignal der Methylgruppe des Acetaldehyds (sehr scharfe Linien) ergeben sich entsprechende „wiggle"-Formen gemäß Abb. 11a u. b. Abb. 11a entspricht der Überlagerung zweier Interferenzen dicht beieinander liegender Interferenzsignale wie in Abb. 10a.

Zu 2: Außer von den Eigenschaften der elektrischen Regelkreise hängt die Langzeitkonstante des (Elektro-)Magnetsystems unerwartet empfindlich von der Güte der Temperaturkonstanz des Kühlwassers ab. Die hohe thermische Zeitkonstante des Systems macht eine Thermostatisierung mit ausreichender Genauigkeit sehr schwierig. Abb. 12, obere Kurve, gibt die normalen Regelschwankungen wieder, etwa 0,02° C mit einer Periode von 1 Std. Dem entspricht eine Feldstabilität gemäß Abb. 13, links. Die Abbildung zeigt eine Registrierung der Ausgangsspannung, nachdem das H_0-Feld auf die steile Flanke eines scharfen Signals eingestellt worden ist. Charakteristisch für die Empfindlichkeit der Meßanordnung ist z. B., daß die beim Öffnen oder Schließen der Tür des Meßraumes auftretende Druckwelle über die Susceptibilitätsänderung der den Magnetspalt erfüllenden (paramagnetischen) Luft zu scharfen Signaländerungen, entsprechend Feldschwankungen der Größenordnung 20 ppb führt. Der mit dem Ausprobieren verbundene Luftwechsel bei der mehrfachen Wiederholung des Effektes brachte dann über die Temperaturkoeffizienten der Regelkreise eine Drift hervor, die erneut kompensiert werden mußte. Eine Störung des Temperaturgleichgewichtes im Thermostaten wirkte sich, wie der Vergleich der Abb. 12 (untere Kurve) und Abb. 13 ergibt, wesentlich schneller auf die Drift des Magnetfeldes aus, als sie sich durch Temperaturänderung des Kühlwassers feststellen läßt**.

D. Standardisierungsprobleme

Die Charakterisierung der Resonanzstellen in einem Kernresonanzspektrum erfolgt durch deren Abstand von einem Bezugssignal einer Standardsubstanz. Absolute Eichmarken (Normalwellenlängen) wie im optischen Spektrum gibt es hier nicht, weil jede Resonanzfrequenz durch die schwer absolut definierbaren äußeren Bedingungen eines komplizierten elektronischen Regelsystems und durch das individuelle, von der Vorgeschichte abhängige Verhalten eines Magneten bestimmt ist. Von dem Bezugssignal verlangt man, daß seine Lage nur durch Größen beeinflußt wird, denen die festzulegenden Linien in quantitativ gleichem Maße unterliegen.

1. Interner Standard. Die Vergleichssubstanz wird in der Probe gelöst. Die genannte Voraussetzung gilt nur, wenn die Susceptibilität auch im molekularen

* Interferenz besteht zwischen der Schwingungsfrequenz des einstrahlenden HF-Feldes und der mit dem äußeren Feld stetig sich ändernden Larmorfrequenz der Kerne, deren Umlauf im Augenblick der Resonanz synchronisiert wurde. Die Dauer dieser „Phasengedächtniszeit" wird durch die transversale Relaxationszeit T_2 charakterisiert.

** Wegen der Anfälligkeit des Meßsystems gegenüber allen Störungen des thermischen und elektrischen Gleichgewichtes empfiehlt es sich, das Magnetaggregat und gegebenenfalls auch die HF-Einheit ständig (also auch nachts) in Betrieb zu halten. Allerdings erfordert dies den Einbau geeigneter Sicherheitsvorrichtungen und eine sorgfältige Überwachung aller einer Abnutzung unterworfenen elektronischen Elemente.

Nahbereich isotrop ist. Bei loserer oder festerer Aggregatbildung trifft das sicher nicht mehr zu. Der Einfluß kann auch über intermolekulare Polarisation der Elektronenhülle durch Assoziation (Wasserstoffbrückenbindung![27]) oder starke

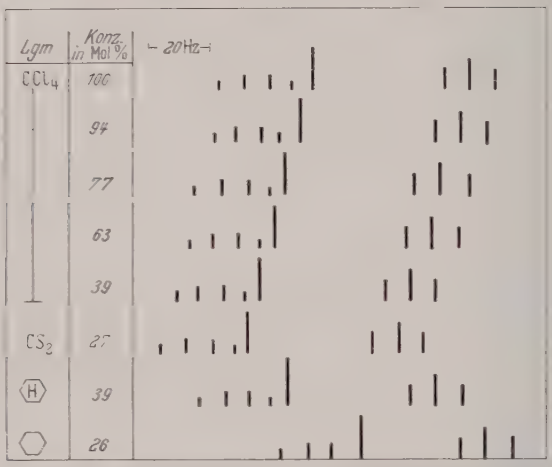


Abb. 14. Lösungsmittel- und Konzentrationseinfluß auf Signallage und Signalabstand am Beispiel von Methyläthylketon

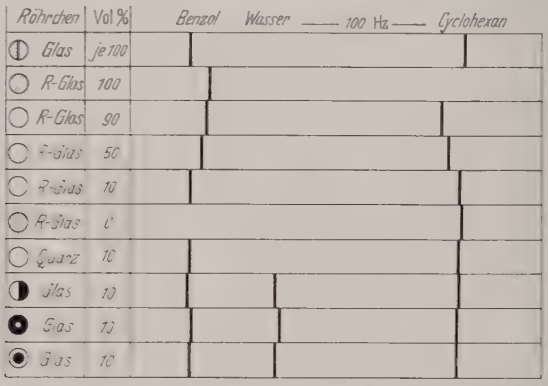


Abb. 15. Einfluß verschiedenartiger Proberöhrchen auf die Resonanzlage und den Signalabstand für Benzol ▯, Cyclohexan ▯, deren Mischungen (Vol-% Benzol in Cyclohexan) ▯ und Wasser ■

elektrische Dipolfelder erfolgen. Man muß den Standard der Untersuchungssubstanz anpassen und gegebenenfalls in einem gemeinsamen Lösungsmittel auf unendliche Verdünnung extrapolieren.

Die in Abb. 14 gezeigte gegen einen äußeren Standard gemessene Signalverschiebung für Methyläthylketon bei Variation von Konzentration oder Lösungsmittel ist mit einer Änderung der makroskopischen Susceptibilität der Probe allein nicht erklärt. Auch die gegenseitigen Linien*abstände* ändern sich systematisch,

am auffälligsten an der Lösung in Benzol erkennbar: Das ganze Spektrum schrumpft hier deutlich zusammen, wobei zusätzlich die feldhöchste Komponente des Methylengruppensignals (4fach) mit dem einfachen der α-Methylgruppe zusammenfällt (vgl. auch die in Abb. 15 gezeigte Konzentrationsabhängigkeit für Benzol/Cyclohexangemische).

2. Äußerer Standard. Hier besteht die Problematik in der Forderung, daß Probe und Standard dem gleichen *makroskopischen* Feld ausgesetzt werden sollen. Wenn Felddifferenzen bestehen, sollen sie für *alle* Messungen leicht reproduzierbar konstant bleiben und nicht die Feldhomogenität beeinflussen.

a) Zeitlich getrennte Messung von Standard und Probe setzt voraus, daß die durch Form und Material bestimmte Susceptibilität der Meßröhrchen gleich bleibt. Außerdem darf sich während der gesamten Meßdauer das Feld für Probe *und* Standard keinesfalls ändern. Obwohl letztere Bedingung sehr einschneidend erscheint, haben wir gerade mit dieser Methode bei geeigneter Handhabung gute Ergebnisse erzielt.

b) Räumlich getrennte gleichzeitige Messung von Standard und Probe in konzentrischen Röhren wird von Zimmerman[44] vorgeschlagen. Sie ist nur dann einwandfrei, wenn sich die Bezugssubstanz, wie dort angegeben, immer außen befindet, und so alle Proben von außen den gleichen diamagnetischen Einflüssen unterliegen.

Abb. 15 soll die einzelnen Effekte veranschaulichen, die sich bei der verschiedenartigen Anwendung des äußeren Standards einstellen können.

E. Anwendungsbeispiele

1. (Abb. 16). Bei einer Umsetzung von 4-Phenyl-2-methylbuten-1 mit CO und H_2SO_4 nach Koch[30] erhielt Stach[43] statt der erwarteten Säure im wesentlichen einen Kohlenwasserstoff, der nach dem IR-Spektrum weder Sauerstoff noch Doppelbindung aufwies. Die Substanz war gaschromatographisch rein. Das Protonenresonanzspektrum zeigte einfaches Methylgruppensignal (*d*), womit eine zunächst vorgeschlagene Isopropylgruppierung (hydriertes Ausgangsprodukt) auszuschließen war. Von den beiden in Abb. 16 gezeigten Alternativstrukturen paßte nur die linke zu den gemessenen Gruppenintensitäten. Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung schloß ebenfalls eine Struktur mit tertiärer Butylgruppe aus. Die Zuordnung war nach Lage und Multiplizität der Gruppensignale eindeutig. Die Substanz ergab weiterhin ein Massenspektrum, das mit den API-Daten für 1,1-Dimethylindan übereinstimmte.

Natürlich wären zur Identifizierung nicht alle herangezogenen Untersuchungsmethoden notwendig gewesen. Sowohl IR- wie Massenspektrometrie allein hätten *ohne* Vergleichsmaterial zu keinem sicheren Ergebnis geführt. Die Identifizierung durch das Protonenspektrum dagegen läßt sich in diesem Fall a priori aus den allgemeinen Prinzipien der Methode durchführen. *Notwendig* dagegen war die Feststellung der Einheitlichkeit durch die Gaschromatographie.

2. (Abb. 17). Bei der Umsetzung von Aluminiumtriäthyl mit Allen fand Kempkes[28] einen ungesättigten C_{11}-Kohlenwasserstoff, für den zwischen einer offenkettigen Struktur und einer Ringstruktur unterschieden werden sollte. Die Intensität der IR-Absorptionsbande bei 890 cm^{-1} brachte

Anhaltspunkte für das Vorhandensein von nur zwei Vinylgruppen im Molekül. Das Protonenresonanzspektrum lieferte den Beweis für die Ringstruktur. Das Signal (*a*) bei der kleinsten Feldstärke gehört zu den olefinischen Protonen von zwei Vinylidengruppen; (*b*) als zweiseitig

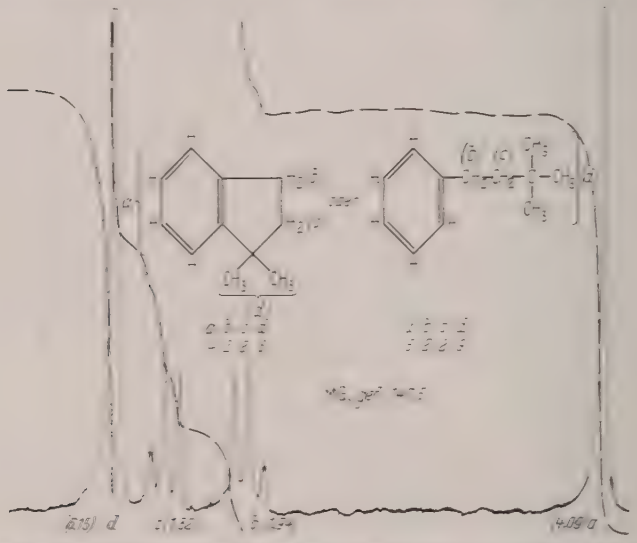


Abb. 19. Zur Identifizierung von 2,11-Dimethylindan. — Nicht ganzzahlige Zahlen sind Erwartungswerte. Zahlen in Klammern sind integral gemessene relative Protonenzahlen; *a*, *b*, *c*, *d*, *e* bezeichnen voneinander unterschiedene Protonen bzw. zugehörige Signalgruppen. — Der Vergleich der zwei Spektrenintegralkurven mit einem Blickpunkt entspricht einer Umschaltung des Integrationsgerätes. Rückseite: Schreibmaschinenschrift: automatische Meßwertaufzeichnung. Die Integrationszeitbasis ist in allen Spektren so, wie in Abb. 19 eingetragen

beeinflußte Gruppe ist von den aliphatischen Gruppen am stärksten verschoben; dann folgt das nur von einer Doppelbindung beeinflußte Signal (*c*).

3. (Abb. 18). Bei der hydrierenden Spaltung von Chinolin mit Dialkyl-aluminiumhydriden durch Neumann[32] war die Frage zu klären, an welcher Stelle der Heteroring geöffnet wird. Die starke Aufspaltung des Aromatensignals (*a*) beweist (vgl. S. 189), daß der Stickstoff noch am Kern gebunden ist. Die Intensität spricht für zweifache Substitution am Benzolkern, ebenso die Existenz einer verschobenen dreifachen Signalgruppe (*c*). Die übrigen Linien gehören zur an (*c*) gebundenen Äthylgruppierung. Zum Signal (*b*) gehören die zwei Protonen der aromatisch gebundenen ($-NH_2$)-Gruppe. Die Verbindung lag nicht ganz rein vor.

4. (Abb. 19). Bei einer von E. Müller[31] dargestellten Verbindung sollte festgestellt werden, ob Dodekamethylenimin entstanden war oder

ein tertiäres Amin, etwa durch Bildung eines bicyclischen Systems. Chemisch konnte kein „aktiver" Wasserstoff nachgewiesen werden.

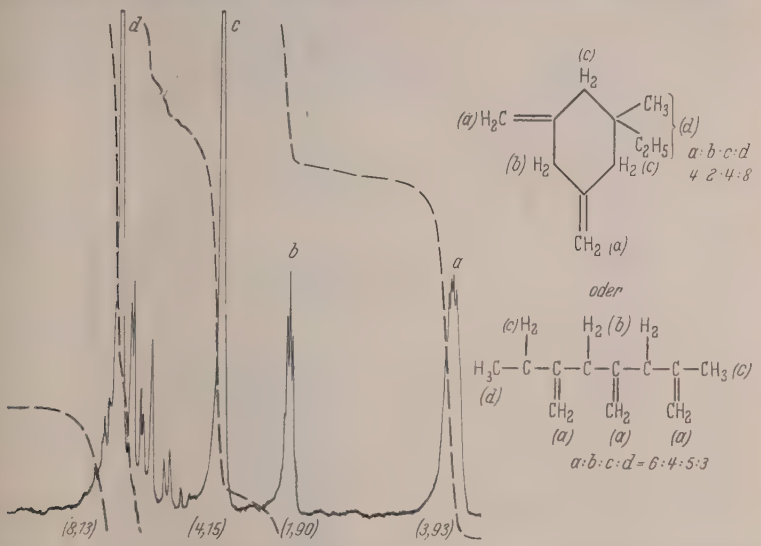


Abb. 17. Zur Strukturaufklärung eines Umsetzungsproduktes von Allen mit Aluminiumtriäthyl. Erläuterung siehe Abb. 16

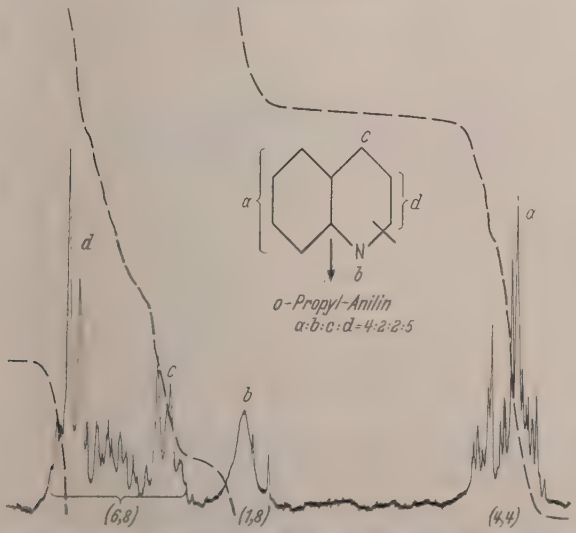


Abb. 18. Identifizierung des Spaltungsproduktes bei der hydrierenden Spaltung von Chinolin. Erläuterung siehe Abb. 16

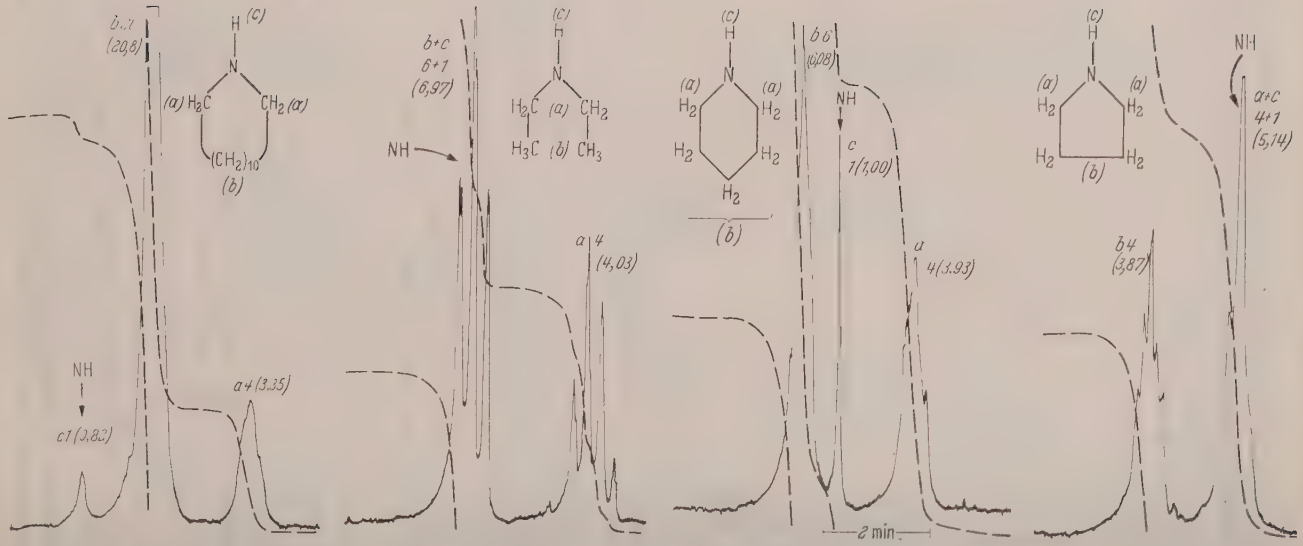


Abb. 19. Zur Signallage des *Amin*wasserstoffs in sekundären Aminen. Erläuterung siehe Abb. 16

Auch das IR-Spektrum war zweideutig, da im Bereich der (N—H)-Valenzschwingung sich nur eine schwache Absorption zeigte, die auch zu einer CH-Kombinationsbande gehören konnte. In dem Protonenresonanzspektrum der Verbindung fanden wir zunächst keine Handhabe zur Deutung des schwachen Signals, das bei noch höheren Feldstärken

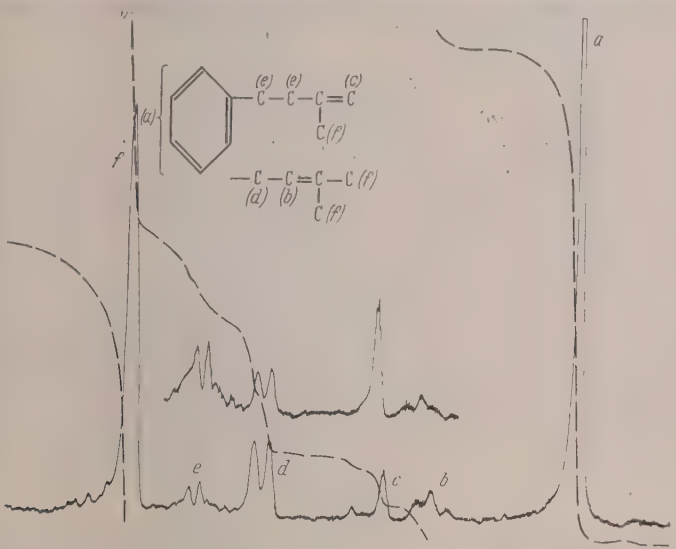


Abb. 20. Zur quantitativen Analyse eines Isomeren-Gemisches (α- und β-Phenylmethylbuten)

erscheint, als sie zu einer unbeeinflußten Methylgruppe gehören. Ein systematischer Vergleich belehrte uns, welchen Variationen die Signallage eines sekundären Aminwasserstoffs unterworfen sein kann, besonders, wenn er einem Ring angehört. Dabei spielt auch die Reinheit der Verbindungen (H_2O- und CO_2-Gehalt) eine Rolle. Im Pyrrolidin und Diäthylamin ist ein gesondertes (NH)-Signal nicht zu entdecken, doch enthüllen die relativen Signalstärken sofort, in welchem CH-Signal das NH-Signal untergetaucht ist. Aus den Intensitäten des Dodekamethylenimin-Spektrums läßt sich noch entnehmen, daß offenbar der Verbindung etwas N-freier Kohlenwasserstoff beigemengt ist, denn die Signale (*a*) und (*c*) erscheinen im gleichen Maße erniedrigt, während (*b*) etwas zu hoch ausfällt.

5. (Abb. 20). Das letzte Beispiel soll die Möglichkeiten einer quantitativen Analyse andeuten. Die angeschriebenen isomeren Phenylpentene lassen sich durch die Signale (*c*) und (*e*) für das Buten-1-Derivat, (*b*) und (*d*) für das Buten-2-Derivat gut unterscheiden, wie man außerdem aus dem Vergleich der Spektren entnehmen kann, die zu verschiedenen

Mischungsverhältnissen der Isomeren gehören. Da sich die unterscheidenden Signale kaum überlagern, können sie für eine quantitative Bestimmung des Mischungsverhältnisses herangezogen werden. Dabei ist in diesem Falle eines Isomerengemisches eine Eichung nicht einmal nötig. Absolutbestimmungen (Volumkonzentration) dagegen erfordern die genaue Ermittlung des empfindlichen Meßvolumens mit einer Substanz bekannten Protonengehaltes.

Zusammenfassung

Mit Hilfe eines größeren Anschauungsmaterials werden die Prinzipien der kernmagnetischen Resonanzspektroskopie für die Protonenresonanz in Hochauflösung dargestellt. Es werden meßtechnische Voraussetzungen aufgeführt, die zu berücksichtigen sind, damit reproduzierbare und eindeutige Ergebnisse erhalten werden. Aus der Praxis werden Beispiele für die Anwendung vor allem unter Hinzuziehung einer zuverlässigen Intensitätskontrolle durch Signalintegration gegeben.

Der Verfasser hat Fräulein H. Bracher für die Hilfe bei der Aufnahme von Spektren, vor allem aber Herrn G. Schroth für seine unermüdliche Unterstützung bei der Austestung des Gerätes, der Aufnahme und Auswertung von Spektren und der Zusammenstellung dieser Arbeit herzlich zu danken.

Besonderer Dank gilt dem Direktor des Instituts, Herrn Prof. Dr. K. Ziegler, der dieser neuen Methode zu einer Zeit seine uneingeschränkte Förderung hat zuteil werden lassen, als ihre Anwendungsbreite noch nicht ohne weiteres auf der Hand lag.

Literatur

[1a] Monographien zur Theorie: Grivet, P.: La Resonance Paramagnetique Nucleaire. Paris: CNRS. 1955. — Andrew, E. R.: Nuclear Magnetic Resonance. Cambridge: University Press 1956. — Kopfermann, H.: Kernmomente. Frankfurt a. M.: Akademische Verlags-GmbH. 1956. — Lösche, A.: Kerninduktion. Berlin: VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften 1957. — [1b] Monographien, ausführlicher auf chemische Anwendungen eingehend: Gordy, W.: Microwave and Radiofrequency Spectroscopy, in A. Weissberger: Technique of Organic Chemistry, Vol. IX, Chapter II. New York: Interscl. Publ., Inc. 1956. — Lösche, A.: wie bei [1a]. — Roberts, J. D.: Nuclear Magnetic Resonance. New York: McGraw-Hill Book Company 1959. — [2] Anderson, W. A.: Physic. Rev. **102**, 151 (1956). — [3] Anderson, W. A., and J. T. Arnold: Physic. Rev. **94**, 497 (1954). — [4] Andrew, E. R.: s. unter[1a]. — [5] Arnold, J. T.: Physic. Rev. **102**, 136 (1956). — [6] Arnold, J. T., and M. E. Packard: J. chem. Physics **19**, 1608 (1951). — [7] Banerjee, M. K., T. P. Das and A. K. Saha: Proc. Roy. Soc., Ser. A **226**, 490 (1954). — [8] Bernstein, H. J., J. H. Pople and W. G. Schneider: Canad. J. Chem. **35**, 65 (1957). - [9] Bloch, F.: Physic. Rev. **70**, 460 (1946). — [10] Bloch, F.: Physic. Rev. **94**, 496 (1954). - [11] Bloch, F., W. W. Hansen and M. E. Packard: Physic. Rev. **69**, 127 (1946); **70**, 474 (1946). — [12] Bloom, A. L., and J. N. Shoolery: Physic. Rev. **97**, 1261 (1955). — [13] Brügel, W., Ludwigshafen: Persönliche Mitteilung; eingereicht zum Meeting of Molecular Spectroscopy, Bologna, September 1959. — [14] Chamberlain, N. F.: Analyt. Chemistry **31**, 56 (1959). — [15] Dailey, B. P., and J. N. Shoolery: J. Amer. chem. Soc. **77**, 3977 (1955). — [16] Dickinson, W. C.: Physic. Rev. **77**, 736 (1950). — [17] Gore, R. C., and N. B. Colthup: J. opt. Soc. America **40**, 6 (1950). — [18] Grivet, P.: s. unter [1a]. — [19] Gutowsky, H. S., D. W.

McCall and C. P. Slichter: Physic. Rev. **84**, 589 (1951). — [20] Hafner, K., u. H. Kaiser: Liebigs Ann. Chem. **618**, 140 (1958). — [21] Hafner, K., u. J. Schneider: Liebigs Ann. Chem. **624**, 37 (1959). — [22] Hahn, E. L., and D. E. Maxwell: Physic. Rev. **84**, 1246 (1951); **85**, 762 (1952); **88**, 1070 (1952). — [23] Hoffmann, E. G.: diese Z. **164**, 182 (1958). — [24] Hoffmann, E. G.: Liebigs Ann. Chem. **618**, 276 (1958). — [25] Hoffmann, E. G.: Liebigs Ann. Chem. **624**, 47 (1959). — [26] Hoffmann, E. G., u. G. Schomburg: Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. **61**, 1101 (1957). — [27] Huggins, C. M., G. C. Pimentel and J. N. Shoolery: J. chem. Physics **23**, 1244 (1955). — J. physic. Chem. **60**, 1311 (1956). — [28] Kempkes, A.: Dissertation Aachen 1959. — [29] Knight, W. D.: Physic. Rev. **76**, 1259 (1949). — [30] Koch, H.: Brennstoff-Chem. **36**, 321 (1955). — [31] Müller, E., Mülheim-Ruhr: Persönl. Mitteilung. — [32] Neumann, W. P.: Liebigs Ann. Chem. **618**, 90 (1958). — [33] Ogg, G. A., and J. D. Ray: Discuss. Faraday Soc. **19**, 239 (1955). — [34] Pople, J. A., W. G. Schneider and H. J. Bernstein: Canad. J. Chem. **35**, 1060 (1957). — [35] Proctor, W. G., and F. C. Yu: Physic. Rev. **76**, 1728 (1949); **77**, 717 (1950). — [36] Purcell, E. M., H. C. Torrey and R. V. Pound: Physic. Rev. **69**, 37 (1946). — [37] Quinn, W. E., and R. M. Brown: J. chem. Physics **21**, 1605 (1953). — [38] Rabi, I., S. Millman, P. Kusch and J. Zacharias: Physic. Rev. **55**, 526 (1939). — [39] Ramsey, N. F.: Physic. Rev. **78**, 699 (1950); **86**, 243 (1952). — Physica **17**, 303 (1951). — [40] Schaeffer, R., J. N. Shoolery and R. Jones: J. Amer. chem. Soc. **76**, 4606 (1957). — [41] Schneider, W. G., H. J. Bernstein and J. A. Pople: Canad. J. Chem. **35**, 1487 (1957). — [42] Schomburg, G., u. E. G. Hoffmann: Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. **61**, 1110 (1957). — [43] Stach, H., Mülheim-Ruhr: Persönl. Mitteilung. — [44] Zimmerman, J. R., and M. R. Foster: J. physic. Chem. **61**, 282 (1957).

Dr. E. G. Hoffmann, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Platz 1

Aus dem Institut für Organische Chemie und Organisch-chemische Technologie der Technischen Hochschule Stuttgart

Carbonsäurederivate. II*

Untersuchungen an Verbindungen mit Amidstruktur (IR- und protonmagnetische Resonanz-Spektren)**

Von

Rudolf Gompper und Peter Altreuther

Mit 1 Textabbildung

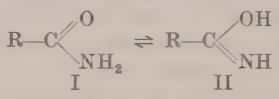
(Eingegangen am 16. Mai 1959)

Carbonsäureamide und ihre N-substituierten Derivate bieten, unter dem Gesichtspunkt des Zusammenhanges zwischen Struktur und Reaktionsfähigkeit betrachtet, zwei Probleme:

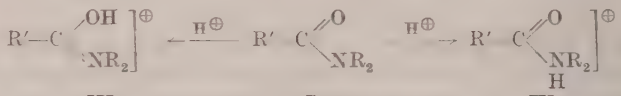
* I. Mitteilung: Gompper, R., u. O. Christmann: Chem. Ber. **92**, 1935 (1959).

** Aus der Diplomarbeit P. Altreuther, Technische Hochschule Stuttgart. 1958.

1. Handelt es sich um echte Amide I oder um die tautomeren Iminole II bzw. wie ist die Lage des Gleichgewichtes:



2. Erfolgt bei der Salzbildung die Protonierung am Sauerstoff (zu III) oder am Stickstoff (zu IV):

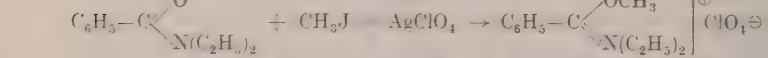


(R = H, Alkyl)

Obwohl in IV die Amidmesomerie aufgehoben ist und also mit dem Übergang von Ia in IV ein Energieaufwand von wenigstens 20 Kcal/Mol verbunden ist[12] (III dürfte demgegenüber größenordnungsmäßig dieselbe Mesomerieenergie besitzen wie die Amide Ia), haben doch C. G. Cannon[8], S. Mizushima[19], E. H. White[26] sowie L. Kahovec u. K. Knollmüller[16] die IR-Spektren der Hydrochloride von Carbonsäureamiden im Sinne einer N-protonierten Struktur entsprechend IV interpretiert. Auch aus den Ramanspektren der Lösungen des Formamids[24] und Acetamids[23] in konz. Salzsäure ist auf eine N-Protonierung geschlossen worden. Im Gegensatz dazu hat R. Huisgen[14] darauf hingewiesen, daß die Abstufung der p_K-Werte von Lactamen mit verschiedener Ringgröße nur mit einer Protonierung der Amidgruppe am Carbonylsauerstoff zu vereinbaren sei. Auch die Wasserstoffbrückenbindung zwischen Amiden und z.B. Phenol soll den Amidsauerstoff beanspruchen[20].

Die Untersuchung der Struktur der Amidsalze war bis jetzt vor allem dadurch behindert, daß es an Modellsubstanzen für den Verbindungstyp IV fehlte. Diesem Mangel ist nun durch die Synthese des N.N.N.-Triäthyl-benzamidium-hexachloroantimonats durch F. Klages u. E. Zange[15] abgeholfen; unabhängig davon haben wir kurz danach das N.N.N-Triäthyl-benzamidium-perchlorat folgendermaßen hergestellt:

Das der Formel III entsprechende quartäre Benzimidoester-perchlorat ist auf folgendem Weg zugänglich:



Damit stehen alle erforderlichen Modellsubstanzen zur Verfügung, und es sollte jetzt mit Hilfe der IR-Spektren möglich sein, etwas über

die Struktur der Salze des Benzamids auszusagen. Tab. 1 zeigt die Zusammenfassung unserer Meßresultate. Es geht daraus zwingend hervor, daß für die Perchlorate des Benzamids und N-Äthylbenzamids (und gleichermaßen wohl auch für andere Carbonsäureamid-Salze) nur die Oxoniumsalz-Struktur III in Betracht kommt. Für Amidsalze mit Ammoniumsalz-Struktur IV wird man die CO-Valenzschwingung stets oberhalb von 1750 cm^{-1} zu erwarten haben.

Diese Auffassung von der Salzbildung der Carbonsäureamide ist in jüngster Zeit mit Hilfe der protonmagnetischen Resonanzspektren beim N.N-Dimethylformamid[10] und N-Methyl-acetamid[5] bestätigt worden. Selbstverständlich schließt sie nicht aus, daß zu einem kleinen Teil auch N-Protonierung erfolgen kann. Dies läßt sich z. B. durch die Zersetzung des Formamids mit Chlorwasserstoff nachweisen, bei der neben Kohlenoxyd Ammoniumchlorid entsteht (irreversibler Zerfall des im Gleichgewicht in geringer Konzentration vorhandenen N-protonierten Formamids). Der Angriff des Protons an der Aminogruppe kann dann zur Hauptreaktion werden, wenn es sich um Carbonsäureamide handelt, bei denen aus sterischen Gründen keine Mesomeriemöglichkeit besteht[22]. Die beim Hydrochlorid von 2,2-Dimethyl-chinuclidon-(6) beobachtete CO-Valenzschwingung (5,56 μ) liegt im selben Bereich wie die der oben aufgeführten Amidiumsalze (Tab. 1).

Tabelle 1. *IR-Spektren verschiedener Derivate des Benzamids (cm^{-1})*

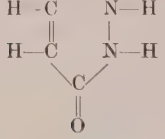
	KBr	CH_2Cl_2
C_6H_5 -$CONH_2$	1656	—
C_6H_5—$CONH(C_2H_5)$	1633	—
C_6H_5—$CON(C_2H_5)_2$	1631	—
C_6H_5 -C(O CH$_3$)=N(C_2H_5)$_2$ $\overset{\oplus}{}$ $ClO_4^{\ominus}$	1640	1639
C_6H_5 -C(O H)=NH_2 $\overset{\oplus}{}$ $ClO_4^{\ominus}$	1654	—
C_6H_5 -C(O—H)=$NH(C_2H_5)$ $\overset{\oplus}{}$ $ClO_4^{\ominus}$	1677	
C_6H_5—C(O—BF_3)=$N(C_2H_5)_2$	—	1637
C_6H_5 -C(=O)-$N(C_2H_5)_3$ $\overset{\oplus}{}$ $ClO_4^{\ominus}$		1783 1724
C_6H_5 -C(=O)-$N(C_2H_5)_3$ $\overset{\oplus}{}$ $SbCl_6^{\ominus}$	—	1771 1714

Daß sich außer Protonen auch andere Lewis-Säuren an den Carbonylsauerstoff der Amide anlagern, ist dem IR-Spektrum des N.N-Diäthylbenzamid-Bortrifluorid-Adduktes (Tab. 1) zu entnehmen. Analog wie Bortrifluorid verhalten sich Phosphoroxychlorid[7], Titantetrachlorid[1] und Jodcyan[13] bei der Umsetzung mit N.N-Dimethylformamid. Man muß deshalb annehmen, daß auch die Harnstoff-BF_3-Additionsverbindung[3] als Oxoniumsalz zu formulieren ist. Harnstoff-Metallchlorid-Komplexe[21]

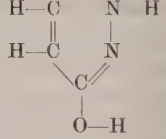
zeigen mit Cr^{III}, Fe^{III}, Zn^{II} und Cu^{II} Metall-Sauerstoff-Bindung. Die Komplexe mit Pt^{II} und Pd^{II} werden wegen der relativ hohen Carbonylfrequenz von 1725 cm^{-1} als Ammoniumsalze aufgefaßt; es ist aber zu fragen, ob auch hier nicht die Oxoniumstruktur vorzuziehen sei.

Die Struktur des Maleinsäurehydrazids *

Die eingangs angeschnittene Frage nach der Konstitution der Carbonsäureamide und Lactame — Amide oder Iminole? —, ist durch eine Vielzahl IR-[4] und UV-spektroskopischer Untersuchungen[17], neuerdings auch mit Hilfe der protonmagnetischen Resonanzspektren[6,25], dahingehend beantwortet worden, daß in festem Zustand praktisch ausschließlich echte Amide, in polaren Lösungsmitteln wie z. B. Wasser zu einem kleinen Teil auch Iminole vorliegen. Ausnahmen sollen, wie schon von Arndt[2] auf Grund des Verlaufs der Methylierung mit Diazomethan angenommen, die cyclischen ungesättigten Hydrazide darstellen (Maleinsäurehydrazid, Phthalsäurehydrazid, Urazol), die jeweils als Mono-Iminole vorliegen sollen. Diese Annahme wurde am Beispiel des Maleinsäurehydrazids UV-spektroskopisch gestützt[9,18]; es handelt sich danach nicht um das 3,6-Dioxo-1,2,3,6-tetrahydropyridazin (V), sondern um das 3-Hydroxypyridazon-(6) (VI).



V



VI

Durch das protonmagnetische Resonanzspektrum müßte sich dieser Strukturvorschlag stützen lassen: Würde es sich um VI handeln, dann wären 3 Protonsignale zu erwarten; V hingegen dürfte nur 2 Signale zeigen.

Schwierigkeiten bereitete vor allem die Wahl des Lösungsmittels, da Maleinsäurehydrazid außerordentlich schwer löslich ist. Als brauchbar erwiesen sich schließlich N.N-Dimethylformamid und insbesondere Dimethylsulfoxyd. Um zu prüfen, daß sich in diesen Lösungsmitteln die Strukturverhältnisse gegenüber Wasser nicht verändern, haben wir die UV-Spektren in Dimethylformamid gemessen (s. Tab. 2). Es ergibt sich aber auch hier für das Maleinsäurehydrazid und seine N-monosubstituierten Derivate die Konstitution VI.

* Vorläufige Mitteilung.

Abb. 1 zeigt das protonmagnetische Resonanzspektrum* des Maleinsäurehydrazids. Man erkennt das Signal der CH-Protonen und, etwa flächengleich, ein Signal im Bereich der NH-Protonen ($\delta^{**} = -6{,}55$

Tabelle 2. *UV-Absorptionsspektren des Maleinsäurehydrazids und seiner Derivate in Dimethylformamid*

	λ max (mμ)	log ε
Maleinsäurehydrazid	319	3,35
1-Methylmaleinsäurehydrazid	324	3,45
1-Methyl-3-methoxypyridazon-(6)	318	3,42
1,2-Dimethylmaleinsäurehydrazid	344	3,36
1-Phenylmaleinsäurehydrazid	337	3,70
1-Phenyl-3-methoxypyridazon-(6)	332	3,68

[zum Vergleich: N-Phenyl-succinylhydrazid $\delta = -6{,}54$, Benzimidazolon $\delta = -5{,}75$]). Daraus ist nach dem oben Gesagten zu folgern — im Gegensatz zu dem auf der Grundlage der UV-Spektren gewonnenen Resultat —, daß das Maleinsäurehydrazid die Konstitution V besitzt (vorausgesetzt ist dabei, daß ein möglicherweise vorhandenes OH-Signal nicht genau unter dem NH-Signal liegt). Die Diskrepanz zwischen dem Ergebnis der UV-spektroskopischen Untersuchung und dem, das wir mit Hilfe der protonmagnetischen Resonanz erhalten haben, könnte im Sinne der von C. A. GROB[11] vertretenen Theorie darauf zurückzuführen sein, daß sich im N.N'-Dimethyl-maleinsäurehydrazid die beiden Methylgruppen sterisch behindern. Die beobachtete bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums im Vergleich zum Maleinsäurehydrazid würde

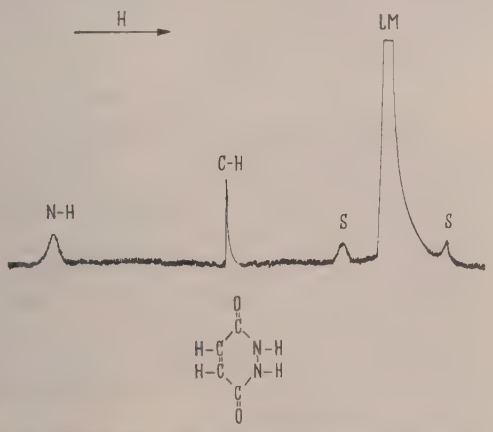


Abb. 1. Protonmagnetisches Resonanzspektrum des Maleinsäurehydrazids in Dimethylsulfoxyd (Varian NMR-Spektrometer, konst. Frequenz 60 MHz). *S* Seitenband, *LM* C-H-Lösungsmittel

* Die Aufnahme der protonmagnetischen Resonanzspektren verdanken wir zum Teil Herrn Dr. W. BRÜGEL von der BASF, zum andern Herrn Prof. Dr. TH. FÖRSTER und Herrn cand. phys. H. FELDBAUER vom Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Stuttgart.

** $\delta = (H - H_{ref}/H_{ref}) \cdot 10^6$.

unter der Voraussetzung einer sterischen Mesomeriestörung, hervorgerufen durch die sterische Hinderung der Methylgruppen, übereinstimmen mit der entsprechenden bathochromen Verschiebung, die man beim Übergang vom N-Methylacetamid zum mesomeriefreien 2,2-Dimethylchinuclidon-(6) beobachtet[22].

Wir haben auch die protonmagnetischen Resonanzspektren des Phthalsäurehydrazids und des 4-Phenylurazols sowie die einer Reihe weiterer N-heteroaromatischer Verbindungen mit Amidstruktur aufgenommen und bis jetzt stets dieselben Verhältnisse wie beim Maleinsäurehydrazid vorgefunden. Nach Abschluß unserer Untersuchungen soll darüber zusammenfassend berichtet werden.

Beschreibung der Versuche

N.N-Diäthyl-benzimidomethylester-perchlorat. 8,8 g N.N-Diäthylbenzamid und 7,1 g Methyljodid wurden in 50 ml trockenem Methylenchlorid gelöst und 10 g Silberperchlorat rasch zugegeben. Die Mischung wurde unter Eiskühlung 2 Std gerührt, dann vom ausgeschiedenen Silberjodid abfiltriert und aus dem Filtrat das Methylenchlorid abdestilliert. Der zähe Rückstand kristallisierte beim Reiben. Ausbeute 14,2 g (99% d. Th.). FP 75—76° C (aus Essigester umkristallisiert).

$C_{12}H_{18}NO \cdot ClO_2$ (291,73).

Ber. C 49,40 H 6,22 N 4,81 CH_3O 10,64
Gef. C 49,61 H 6,33 N 4,79 CH_3O 10,60.

N.N.N-Triäthyl-benzamidium-perchlorat. 7 g Benzoylchlorid und 10 ml trockenes Methylenchlorid wurden auf —78° C abgekühlt und 5 g Triäthylamin, gelöst in 10 ml Methylenchlorid, langsam zugetropft. Die klare Lösung wurde mit 10 g Silberperchlorat versetzt und anschließend wurden noch 40 ml Methylenchlorid zugegeben. Die Mischung wurde 6 Std bei —78° C gerührt, dann der gebildete Niederschlag möglichst rasch (Feuchtigkeitsausschluß) abgesaugt und in einen Vakuumexsiccator gebracht. Da sich die Substanz beim Erwärmen auf Raumtemperatur trotzdem allmählich zersetzte, wurde auf eine Reinigung verzichtet. Die durch Digerieren der Verbindung mit auf —78° C abgekühltem Methylenchlorid gewonnene Lösung wurde direkt spektroskopiert.

Zugabe von Anilin zu der Methylenchlorid-Lösung führte unter starker Erwärmung zu Benzanilid (FP 163° C). Analog entstand durch Zugabe von Äthanol der Benzoesäureäthylester.

Diäthylbenzamid-BF_3-Addukt. In die Lösung von 5 g Diäthylbenzamid in absolutem Äther wurde unter Eiskühlung BF_3 eingeleitet. Sofort fiel ein dichter, weißer Niederschlag aus, der abgesaugt und mit absolutem Äther gewaschen wurde. Die Verbindung ist stark hygroskopisch. Ausbeute 6,2 g (88% d.Th.). FP 99—102° C.

$C_{11}H_{15}ON \cdot BF_3$ (245,06). Ber. F 23,26 Gef. F 22,73.

Benzamid-perchlorat. Zu 5 g Benzamid wurden unter Kühlung (—20° C) und Rühren langsam 6,9 g 60%ige Perchlorsäure gegeben. Das Amid löste sich allmählich auf. Aus der Lösung kristallisierte das Perchlorat nach 4tägigem Aufbewahren in einem Vakuumexsiccator über KOH aus. Nach Digerieren mit Äther wurde rasch abgesaugt und im Vakuum über P_2O_5 getrocknet. FP 110—113° C (Sintern bei 104° C). $C_7H_7ON \cdot HClO_4$ (221,60).

Bestimmung des Perchlorsäuregehaltes durch Titration:

Ber. 9,456 mg Gef. 9,418 mg.

N-Äthylbenzamid-perchlorat. Aus 5 g N-Äthylbenzamid und 5,6 g 60%iger Perchlorsäure wie vorstehend beschrieben. Das Perchlorat läßt sich aus Essigester umkristallisieren. FP 142—145° C (Sintern ab 135° C).

$C_9H_{11}ON \cdot HClO_4$ (249,66).

Bestimmung des Perchlorsäuregehaltes durch Titration:

Ber. 10,681 mg Gef. 10,610 mg.

Die UV-Spektren wurden mit einem selbstregistrierenden Spektralphotometer Cary Mod. 14 aufgenommen.

Zur Registrierung der IR-Spektren wurde der Perkin-Elmer-Doppelstrahlspektrograph Mod. 21 verwendet.

Zusammenfassung

Durch Vergleich der IR-Spektren von Benzamidiumsalzen, quartärem Benzimidoesterperchlorat und Perchloraten des Benzamids sowie seiner Derivate wird nachgewiesen, daß die Protonierung der Carbonsäureamide am Sauerstoff erfolgt. Dasselbe gilt für die Anlagerung von Borfluorid. — Das protonmagnetische Resonanzspektrum des Maleinsäurehydrazids weist darauf hin, daß die Verbindung die Struktur eines 3,6-Dioxo-1,2,3,6-tetrahydro-pyridazins besitzt.

Herrn Prof. Dr. Th. Förster und Herrn Dr. W. Brügel sowie der Direktion der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik sind wir zu großem Dank verpflichtet, daß sie uns die Aufnahme der protonmagnetischen Resonanzspektren ermöglicht haben. Herrn Prof. Dr. H. Bredereck danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

Literatur

[1] Archambault, J., and R. Rivest: Canad. J. Chem. **36**, 1461 (1958). — [2] Arndt, F., L. Loewe u. L. Ergener: Rev. Fac. Sci. Univ. Istanbul, Ser. A **13**, 103 (1948); C.A. **43**, 579a (1949). — [3] Becher, H. J.: Chem. Ber. **89**, 1691 (1956). — [4] Bellamy, L. J.: Ultrarotspektrum und chemische Konstitution, S. 160—185. Übersetzt von W. Brügel. Darmstadt: Steinkopff 1955. — [5] Berger, A., A. Loewenstein and S. Meiboom: J. Amer. chem. Soc. **81**, 62 (1959). — [6] Bloch, A. L., and J. N. Shoolery: Physic. Rev. **97**, 1261 (1955). — [7] Bredereck, H., R. Gompper, K. Klemm u. H. Rempfer: Chem. Ber. **92**, 837 (1959). — [8] Cannon, C. G.: Mikrochim. Acta (Wien) **1955**, 555. — [9] Eichenberger, K., R. Rometsch u. J. Druey: Helv. chim. Acta **37**, 1298 (1954). — [10] Fraenkel, G., u. C. Niemann: Proc. nat. Acad. Sci. USA **44**, 688 (1958). — [11] Grob, C. A., u. B. Fischer: Helv. chim. Acta **38**, 1794 (1955). — [12] Gutowsky, S. H., u. C. H. Holm: J. chem. Physics **25**, 1228 (1956). — [13] Haszeldine, R. N.: J. chem. Soc. (London) **1954**, 4145. — [14] Huisgen, R., u. H. Brade: Chem. Ber. **90**, 1432 (1957). — [15] Klages, F., u. E. Zange: Liebigs Ann. Chem. **607**, 35 (1957). — [16] Kahovec, L., u. K. Knollmüller: Z. physik. Chem. **51**, 49 (1942). — [17] Mason, S. F.: J. chem. Soc. (London) **1957**, 4874, 5010. — [18] Miller, D. M., and R. W. White: Canad. J. Chem. **34**, 1510 (1956). — [19] Mizushima, S., T. Simanouti, S. Nagakura, K. Kuratani, M. Tsuboi, H. Baba and O. Fujioka: J. Amer. chem. Soc. **72**, 3490 (1950). — [20] Mizushima, S., M. Tsuboi, T. Shimanouchi and Y. Tsuda: Spectrochim. Acta (London) **7**, 100 (1955). — [21] Penland, R. B., S. Mizushima, C. Curran and J. V. Quagliano: J. Amer. chem. Soc. **79**, 1575 (1957). — [22] Pracejus, H.: Chem. Ber. **92**, 988 (1959). — [23] Sannié, C., et V. Poremski: Bull. soc. chim. France **6**, 1629 (1939). — [24] Smith, Ch. H., and J. D. Robinson: J. Amer. chem. Soc. **79**, 1349 (1957). — [25] Varian Technical Information Bulletin, Vol. II, Nr. 42 (1957). — [26] White, E. H.: J. Amer. chem. Soc. **77**, 6215 (1955).

Dozent Dr. R. Gompper, Stuttgart-N, Arzenbergstr. 14

Fortschritte der Gaschromatographie

Von
A. I. M. Keulemans

Mit 10 Textabbildungen

(Eingegangen am 30. April 1959)

Es gibt vielleicht keine andere Methode für analytische Untersuchungen, die sich so schnell entwickelt hat, wie die Gaschromatographie. Vielleicht gibt es auch keine zweite Methode, die auf so viele Arten ausgeführt werden kann. Ich brauche nur zu erinnern an die vielen verschiedenen Meinungen über die Vor- und Nachteile, in bezug auf das Trägermaterial (Kieselgur- oder Sterchamolkörner), gerade oder spiralförmige Kolonnen, temperaturgeregelte oder ungeregelte Heizung, Wärmeleitfähigkeits- oder Flammendetektor. Während einige dieser Kontroversen wohl auf die rasche Entwicklung zurückzuführen sind, sieht es doch so aus, als ob verschiedene Ausführungsarten auch in der Zukunft nebeneinander bestehen bleiben werden. Vor allem darum, weil verschiedene Forscher auch verschiedene Ziele anstreben.

Das Thema dieser Ausführungen heißt „Fortschritte in der Gaschromatographie". „Konstruktion von Kolonnen höchster Trennfähigkeit" wäre vielleicht ein entsprechenderer Titel gewesen. Zwar kann man heute Trennungen ausführen, die man noch vor kurzem für unmöglich gehalten hat, doch gibt es auch heute noch zahlreiche ungelöste Trennprobleme. Zu ihrer Bewältigung gibt es prinzipiell nur zwei Wege. Der eine besteht in der Wahl einer geeigneten sogenannten selektiven Säulenflüssigkeit, der andere beruht auf dem Bau von Säulen mit sehr hohen Bodenzahlen. Der erste Weg führt besonders bei unkomplizierten Gemischen nicht zu ähnlicher Substanzen zu guten Ergebnissen, während der zweite Weg auch bei sehr komplexen Gemischen im ganzen Bereich hervorragende Verbesserungen der Trennungen erzielt.

Überdies hat die Suche nach neuen flüssigen Phasen dazu geführt, daß der Chemiker heute schon auf Grund der Literatur allein seine Wahl aus mehr als 200 Säulenflüssigkeiten treffen kann. Dies ist nur sehr teilweise von Vorteil. Es ist z. B. fast unmöglich, die Retentionsdaten selbst für die am häufigsten vorkommenden flüchtigen Substanzen in all diesen Phasen zu tabellieren. Es wäre sehr erwünscht, wenn es in naher Zukunft möglich wäre, für eine analytische Trennung die Wahl aus nicht mehr als z. B. 10 verschiedenen Flüssigkeiten zu treffen, womit dann ungefähr 95% aller vorkommenden Trennungen bewältigt werden könnten. Deswegen soll hier die Konstruktion von Säulen mit vielen theoretischen Böden propagiert werden. Dazu ist es wünschenswert, einiges aus der Theorie der Gaschromatographie zu wiederholen.

Aus Abb. 1 geht hervor, wie aus einem experimentellen Eluierungsdiagramm die Bodenzahl n für eine bestimmte Substanz berechnet werden kann. Diese Methode zur Berechnung der theoretischen Bodenzahl ist jetzt wohl allgemein akzeptiert. Es ist theoretisch gezeigt und experimentell bestätigt worden, daß diese Beziehung ein Ausdruck dafür ist, daß die Verbreiterung einer Bande ungefähr proportional der Quadratwurzel

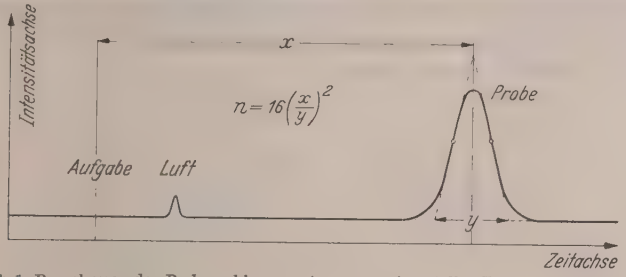


Abb. 1. Berechnung der Bodenzahl n aus einem experimentellen Eluierungsdiagramm

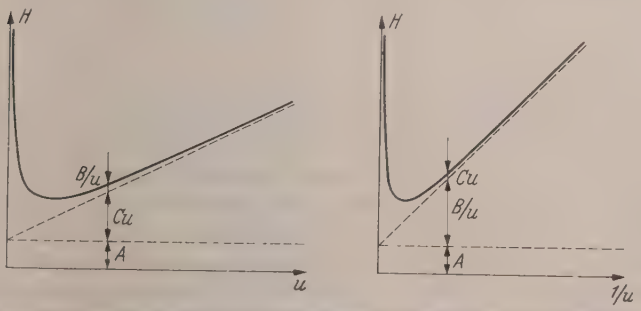


Abb. 2. Darstellung der Gleichung für die Abhängigkeit der theoretischen Bodenhöhe H von der Trägergasgeschwindigkeit u (siehe Text)

der Säulenlänge ist. Es ist klar, daß eine Verbreiterung der Bande der chromatographischen Trennung entgegenwirkt und daß das Problem der Konstruktion von Säulen höchster Trennfähigkeit in der Suche nach Mitteln zur Verminderung dieser Verbreiterung liegt. Es wird als bekannt vorausgesetzt, daß die Gleichung für die Abhängigkeit der theoretischen Bodenhöhe H $(= l/n)$ von der Trägergasgeschwindigkeit u gegeben wird durch den hyperbolischen Ausdruck $H = A + B/u + Cu$ (vgl. Abb. 2). In dieser Gleichung stellt A die Streudiffusion dar, B hängt mit der Gasdiffusion zusammen und C ist der sogenannte Massenübergangskoeffizient, der mit der Schichtdicke der Flüssigkeit eng zusammenhängt. Scott hat das Problem der Verkleinerung der Größen A, B und C zu lösen versucht, indem er:

1. Für die Packung der Kolonnen ein ziemlich feinkörniges und gleichmäßiges Trägermaterial verwendete, womit er unter anderem eine sehr

gleichmäßige Packung erreichte. Dadurch wurde die Größe A vernachlässigbar klein gemacht.

2. Durch Verringerung des Säulenflüssigkeitsgehaltes des Trägermaterials entsteht eine dünnere Schicht dieser Flüssigkeit, was den Massenübergang zwischen Gas und Flüssigkeit erleichtert. Damit wird auch C, worin die Schichtdicke im Quadrat vorkommt, sehr klein.

3. Aus der $H(u)$ Gleichung folgt jetzt, daß man in diesem Fall hohe Gasgeschwindigkeiten u anwenden kann, wodurch das Glied B/u auch sehr klein gemacht werden kann.

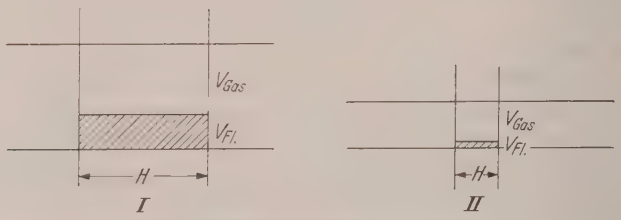


Abb. 3. Definition des Begriffs „kleine Probe"

Es sei darauf hingewiesen, daß die angeführten Maßnahmen (Verringerung der Schichtdicke und Erhöhung der Gasgeschwindigkeit) überdies zu einer erheblichen Beschleunigung der Entwicklung des Chromatogrammes führen, da die Retentionszeit proportional der verwendeten Flüssigkeitsmenge und umgekehrt proportional der Gasgeschwindigkeit ist.

Scott hat vor allem auf diesem Weg (1. Packungen mit Körnern von ungefähr 100 μ Durchmesser; 2. Flüssigkeit 5%ig auf dem Träger; 3. hohe Gasgeschwindigkeit) Säulen von 30 m Länge mit über 40000 theoretischen Böden gebaut. Dies entspricht einem H-Wert von 0,6 mm. Allerdings war dazu noch die Anwendung höherer Säulendrucke notwendig, um eine möglichst einheitliche Gasgeschwindigkeit vom Anfang bis zum Ende der Säule erreichen zu können.

Leider muß für diese Verbesserung auch ein entsprechender Preis bezahlt werden. Es ist bekannt, daß die effektive Bodenzahl mit der Probengröße zusammenhängt und zwar ist die Bodenzahl am größten bei kleinen Proben. Eine Definition des Begriffes „kleine Probe" wird im folgenden gegeben: Abb. 3 zeigt schematisch zwei verschiedene Säulen. I ist eine nicht sehr wirksame Säule, die für die meisten analytischen Zwecke sehr gut brauchbar ist. Sie enthält ungefähr 30% Flüssigkeit, bezogen auf den Träger, die Bodenhöhe wird ungefähr 2—3 mm betragen. II ist eine Säule hoher Wirksamkeit, die nur einige Prozent Flüssigkeit auf dem Träger enthält. Das effektive Bodenvolumen wird wie folgt definiert:

$$V_{eff} = V_{Gas} + k \cdot V_{Fl} ,$$

wobei k der Verteilungskoeffizient ist. Es sei daran erinnert, daß k gewöhnlich viel größer als 1 ist. $k \cdot V_{Fl}$ ist das Volumen, das die gelöste Substanz im Gaszustand einnehmen würde. Proben sind genügend klein, wenn sie nicht größer sind als

$$\text{const} \cdot V_{eff} \cdot \sqrt{n} .$$

Aus Abb. 3 geht unmittelbar hervor, daß die Größe V_{eff} im Falle der hochwirksamen Säule ungefähr zwei Größenordnungen kleiner sein wird als bei einer normalen analytischen Säule.

Die Leistungsfähigkeit einer Säule kommt erst zur Wirkung, wenn die Probe im Sinne der angeführten Definition genügend klein ist. Daraus folgt, daß zur Anzeige dieser kleinen Konzentrationen besonders empfindliche Detektoren notwendig sind. Glücklicherweise sind in den letzten Jahren mehrere solcher Geräte entwickelt worden. Der älteste dieser Detektoren beruht auf dem Prinzip der Geissler-Röhre und hat den Nachteil, daß die Elektroden bald verunreinigt werden, was eine erhebliche Empfindlichkeitsabnahme zur Folge hat.

Heutzutage dominieren zwei Typen von höchst empfindlichen Detektoren. Beide beruhen auf der Messung eines Ionisationsstromes. Diese Detektoren nähern sich dem Ideal eines Detektors, da sie nur eine Eigenschaft der eluierten Probesubstanzen messen und nicht, wie z. B. bei der Wärmeleitfähigkeitszelle, eine Eigenschaft des Gemisches Trägergas — Probe. Die Empfindlichkeit dieser Detektoren wird bestimmt durch die je Zeiteinheit erzeugten Ionen, so daß z. B. bei gleichbleibender Konzentration der Probe eine Vergrößerung der Gasgeschwindigkeit eine proportionale Zunahme des Ionisationsstromes zur Folge hat.

Der eine Detektor ist der sogenannte Flammenionisationsdetektor, der zweite ist der β-Strahlionisationsdetektor. Beide Detektoren können unter günstigen Umständen als gleich empfindlich angesehen werden. Wenn hier jedoch der Flammenionisationsdetektor vorgezogen wird, so beruht das hauptsächlich auf folgenden Gründen: Beim Flammendetektor ist erstens das Totvolumen viel kleiner und zweitens ist man in bezug auf das Trägergas keiner Beschränkung unterworfen, weil man als brennbares Gas hinter der Säule Wasserstoff beimischen kann, während beim β-Strahlionisationsdetektor eine gleich große Empfindlichkeit nur mit Argon als Trägergas erreicht wird.

Wir haben schon erwähnt, daß man bei den gepackten Säulen zur Erzielung höchster Wirksamkeit, wegen ihrer geringen Permeabilität für das strömende Gas, zur Erzielung einer annähernd gleichmäßigen Geschwindigkeit bei erhöhtem Druck arbeiten muß.

Aus rein theoretischen Gründen kann man ableiten, daß in gepackten Säulen die HETP von der Größenordnung der Körnerdurchmesser sein

müßte. Praktisch erreicht man höchstens ein Zehntel dieser Wirksamkeit. In bezug auf die Permeabilität erreicht man auch nur ein Zehntel

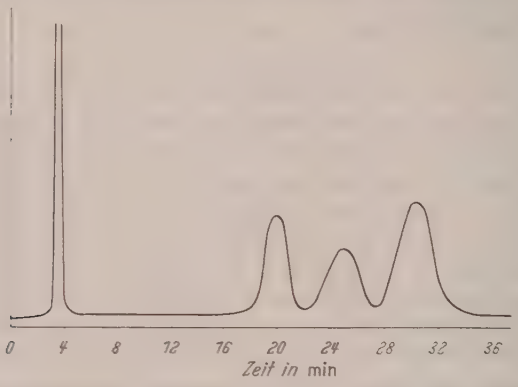


Abb. 4*. Trennung eines Dreikomponenten-Gemisches mit einer gepackten Säule

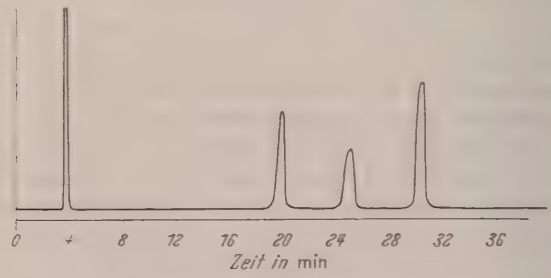


Abb. 5*. Trennung des gleichen Gemisches wie in Abb. 4 mit Capillarsäule. In der gleichen Zeit wird eine viel schärfere Trennung erreicht

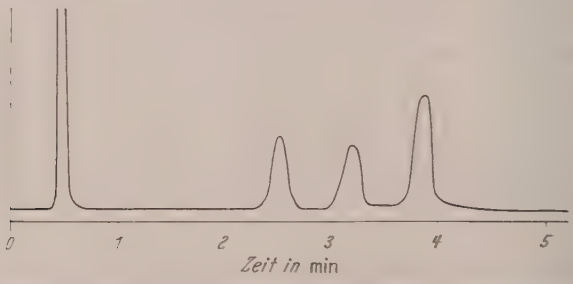


Abb. 6*. Trennung viel schneller und überdies wesentlich besser als mit gepackter Säule

* Nach M. J. E. Golay, Gas-Chromatographie, S. 9. Ed. by V. J. Coates 1958. Academic Press, New York.

des bestmöglichen Wertes, weil es praktisch unmöglich ist, eine Säule in der günstigsten geometrischen Weise stabil zu packen.

Sowohl in bezug auf Wirksamkeit als auch auf Permeabilität ist also eine gepackte Säule sehr weit vom theoretisch Möglichen entfernt. Derartige Gedanken haben GOLAY [2] dazu gebracht, Versuche durchzuführen.

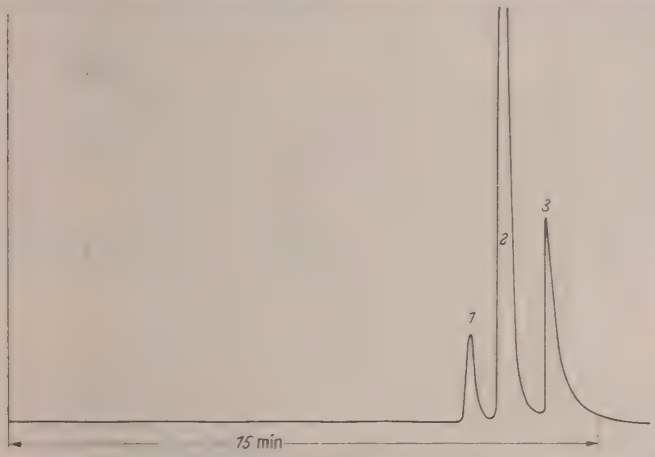


Abb. 7. Trennung von Fettsäurenmethylestern. *1* Linolsäure; *2* Ölsäure; *3* Stearinsäure. Capillarsäule (50 m × 0,25 mm). Stationäre Phase: Apiezon-L. Temperatur: 220° C. Protonmenge: ~0,1 µg. Flammenionisationsdetektor

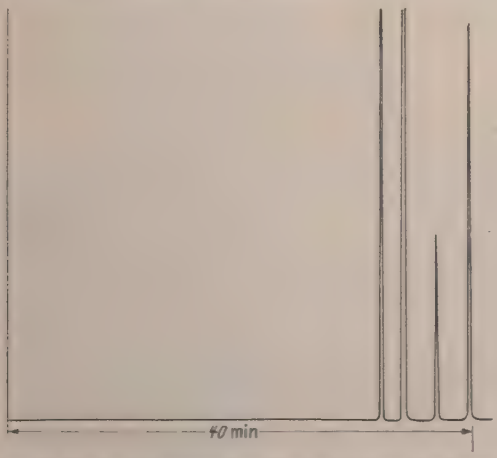


Abb. 8. Trennung von 4 Hexanen. Kupfercapillare (100 m × 0,2 mm). Stationäre Phase: Squalan; Temperatur 40° C; Protonmenge: ~0,02 µg; Wirksamkeit: 110000 theoret. Böden

bei denen die gepackten Säulen durch dünne von innen benetzte Capillaren ersetzt wurden.

Man erkennt unschwer, daß dann in der $H(u)$-Gleichung A verschwindet. Bei einer Filmdicke der Flüssigkeit von ungefähr 1 µ ist auch C sehr

klein, daher kann man hohe Gasgeschwindigkeiten zulassen und auch verwirklichen, weil jetzt die günstigsten Permeabilitätsbedingungen vorhanden sind. Ebenso wie bei SOTTS Säulen ist auch hier wegen des großen $u\ Bu$ klein.

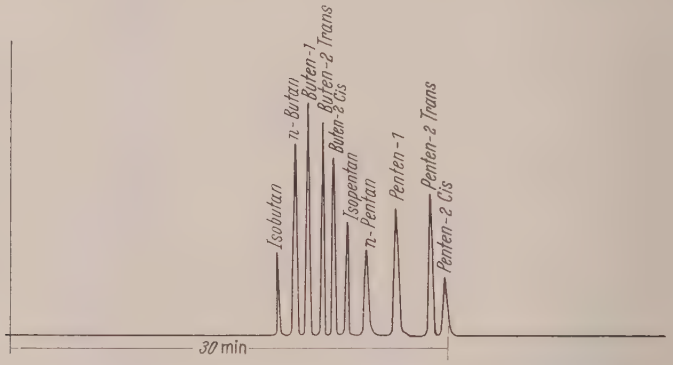


Abb. 9. Trennung von einigen gasförmigen Kohlenwasserstoffgasen. Kupfercapillare (50 m × 0,25 mm). Stationäre Phase: Dimethylsulfoxyd; Temperatur: 30° C; Protonmenge: ~0,1 μg

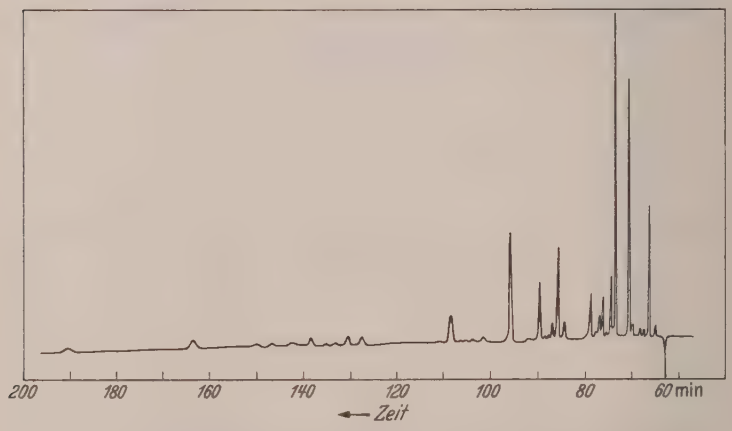


Abb. 10*. Chromatogramm einer Petroleumfraktion (KP bis 100° C). Säule: Nylon (305 m); Temperatur: 20—23° C; Flüssige Phase: Dinonylphthalat.
(Mit Genehmigung von Herrn R. P. W. SCOTT hier veröffentlicht)

Mit GOLAYS Capillaren sind Bodenhöhen von 0,5 mm erreicht worden, was noch immer ein mehrfaches des theoretisch berechneten Wertes darstellt. Das Wichtigste aber ist, daß man wegen der großen Permeabilität Säulen bis z. B. 300 m Länge bauen kann. Leider aber ist es nicht möglich, die günstige Bodenhöhe von 0,5 mm über die ganze Länge der Capillare zu behalten. Deswegen ist es vielleicht nicht rentabel, mit

* Aus SCOTT R. P. W., Nature **183**, 1753 (1959).

Säulen von über 300000 theoretischen Böden zu arbeiten. Offensichtlich kommt man bei Verwendung von Capillarsäulen mit sehr kurzen Analysenzeiten aus. Die Verwendung der Capillaren hat, wie man jetzt leicht verstehen wird, eine weitere Verringerung der Probenmenge mit all ihren Konsequenzen zur Folge. Die Abb. 4—10 zeigen einige Ergebnisse, die mit solchen Capillarsäulen erreicht worden sind.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß eine weitgehende Analogie zwischen Chromatographie und Spektroskopie besteht, insbesondere im Hinblick auf Spaltbreite und Probengröße. So führt eine Vergrößerung der Spaltbreite wohl zu einer Zunahme der Intensität aber zu einer Verminderung der Auflösung, ebenso wie in der Gaschromatographie eine Vergrößerung der Probe eine Erhöhung der Konzentration aber eine verminderte Trennung zur Folge hat.

Dr. A. I. M. Keulemans, Eindhoven (Niederlande), Insulindelaan 2

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Innsbruck

Physikochemische Messungen mit Hilfe der Gaschromatographie

Von
E. Cremer

Mit 6 Textabbildungen

(Eingegangen am 8. Mai 1959)

Das hauptsächlichste Anwendungsgebiet der Gaschromatographie ist heute die Schnell- und Mikroanalyse. Der Erfolg hat die Bedenken zerschlagen und vergessen lassen, die zunächst gegen die Methode erhoben wurden, Bedenken, die sich darauf bezogen, ob scharfe Trennungen im Gasraum wegen der starken Diffusion und Konvektion überhaupt möglich sein würden, und ob die relativ große Menge Adsorbens, die zur Trennung einer kleinen Gasmenge notwendig wäre, nicht zuviel von der Analysensubstanz verschlucken würde.

1950 — als die Analyse für Milligramm-Mengen gerade erprobt worden war — debattierte man auf dem Kongreß für Mikrochemie in Graz über die Frage, ob eine Anwendung der Methode im γ-Bereich denkbar sei[5, 11]. Inzwischen wissen wir, daß es geht, auch ohne prinzipielle Änderung der damaligen Methode mit der Wärmeleitfähigkeitszelle als Anzeigegerät[10, 15, 18], und daß es die neuen Erfindungen auf dem Gebiete der Detektoren sogar erlauben, zu noch kleineren Mengen hinabzusteigen[24]. Man arbeitet heute schon mit Aufgaben von 10^{-8} g und konstruiert Detektoren, bei denen die Nachweisgrenze bei 10^{-12} g liegt[20a].

Außer der Mikroanalyse gibt es jedoch auch noch andere Ziele, deren Erreichung mit Hilfe der Gaschromatographie angestrebt werden kann — insbesondere auf dem Gebiete der Oberflächenchemie — und von denen soll hier die Rede sein.

1. Gaschromatographische Bestimmung thermodynamischer Größen

Ein Molekül der Analysensubstanz wird auf seinem Weg durch die Säule an z_a Adsorptionsstellen festgehalten und verweilt an jeder Stelle eine Zeit τ. Es wird also im Mittel um die Zeit

$$\Delta t = t_m - t_o = z_a \cdot \tau \tag{1}$$

gegenüber einem Molekül verzögert, das vom Trägergasstrom ohne adsorbiert zu werden durch die Säule getragen wird. (t_m = Durchbruchszeit des Maximums der Konzentration, t_o = Durchbruchszeit eines nichtadsorbierten Gases).

Für τ kann man den Kehrwert der Geschwindigkeitskonstanten (k) einer monomolekularen Reaktion einsetzen[13,14]

$$k = \varkappa \cdot \frac{k \cdot T}{h} \cdot e^{-\Delta G^{\ddagger}/RT}, \tag{2}$$

wobei k die Boltzmann-Konstante $= 1{,}38 \cdot 10^{-16}$, h die Plancksche Konstante $= 6{,}6 \cdot 10^{-27}$ und $\varkappa$ einen Ausbeutefaktor < 1 bedeuten.

Wenn man sich in der Nähe des Gleichgewichtes befindet, kann man für die kinetische Größe $\Delta G^{\ddagger}$ die Gleichgewichtsgröße ΔG setzen. Wir wollen hier vereinfachte Symbole einführen und die freie Energie der Adsorption mit G, die Wärmetönung mit H und die Entropie mit S bezeichnen. Es gilt dann die bekannte Beziehung

$$G = H - TS\,. \tag{3}$$

Das Zeichen „Δ", das das Vorliegen einer Differenz anzeigt, wollen wir uns für den Unterschied der Größen bei zwei im gleichen Chromatogramm auftretenden Substanzen vorbehalten, also: $\Delta G = G_1 - G_2$, $\Delta H = H_1 - H_2$, $\Delta S = S_1 - S_2$, während das Symbol λ dann angewendet werden soll, wenn es sich um direkt gemessene Wärmetönungen handelt, die entweder calorimetrisch bestimmt wurden (λ_{cal}) oder aus der Temperaturabhängigkeit der Verzögerungszeiten nach der Gleichung:

$$\ln \Delta t = \frac{\lambda}{RT} + \text{const}\,. \tag{4}$$

Aus (1) und (2) erhält man die Beziehung

$$\Delta G = G_1 - G_2 = RT \ln \frac{\Delta t_1}{\Delta t_2} \tag{5}$$

und bei Benützung von (3) unter der Annahme, daß $S_1 = S_2$, $H_1 = \lambda_1$ und $H_2 = \lambda_2$ gesetzt werden kann:

$$\lambda_1 - \lambda_2 = RT \ln \frac{\Delta t_1}{\Delta t_2}\,.^{12,13} \tag{6}$$

Für Δt_1 und Δt_2 kann man natürlich auch die entsprechenden Retentionsvolumina einsetzen:

$$V = v \cdot \Delta t \tag{7}$$

(v = Strömungsgeschwindigkeit in ml/sec).

Die Formeln (5) und (6) gelten unter der Voraussetzung, daß die Stoßzahl z_a für die beiden betrachteten Substanzen gleich ist. Da in die Zahl z_a die Masse (m) des Moleküls eingeht ($z_a \sim 1/\sqrt{m}$), dürfen sich die Massen der betrachteten Moleküle nicht stark unterscheiden. Auch müssen sonst gleiche Verhältnisse herrschen, z. B. Konstanz der Geschwindigkeit, keine Veränderung der Oberfläche durch Blockierung oder Verdrängung usw. Bei sehr ähnlichen und nahe beieinander durchbrechenden Substanzen kann man annehmen, daß die Bedingungen für die Gültigkeit der Formel (6) erfüllt sind.

Um diesen Sachverhalt zu prüfen, haben wir Adsorptionswärmen von Edelgasen an Kohle durch direkte calorimetrische Messungen bestimmt[9], und die so erhaltenen Werte mit den nach Gl. (5) bestimmten Werten verglichen (Tabelle).

Tabelle

Adsorptionsenergien von Neon, Argon, Krypton und Xenon an Aktivkohle bei 20°C [13,23]

t_m Durchbruchszeit in Minuten bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 42 ml/min; G, (ΔG) gaschromatographisch bestimmte (Differenz der) Adsorptionsenergien in Kilokalorien; λ_{cal} calorimetrisch gemessene Adsorptionswärme in Kilokalorien. Die Angaben (H_2), (CO_2) beziehen sich auf das Trägergas

Gas	t_m 1	$\Delta G(H_2)$ 2	λ_{cal} 3	G (H_2) 4	ΔG (CO_2) 5
Ne	1,6		(1,6)	(1,6)	
Ar	3,6	1,4	3,0	3,0	~0,4
Kr	13,6	0,9	3,6	3,9	0,5
Xe	145	1,4	4,5	5,3	1,0

Der λ-Wert für Neon wurde calorimetrisch nicht gemessen, er liegt jedenfalls sehr niedrig. Man macht wahrscheinlich nur einen sehr kleinen Fehler, wenn man ihn nach der Euckenschen Regel ($\lambda \sim \sqrt{T_s}$) extrapoliert. Man erhält dann den Wert 1,6 kcal, den wir auch als Grundwert für die gaschromatographischen G-Werte genommen haben. Die Werte der Spalte 4 ergeben sich durch Addition der Werte der Spalte 2

zu diesem Grundwert. Man sieht, daß die gaschromatographisch bestimmten Energiewerte meist etwas höher liegen als die calorimetrisch bestimmten; besonders auffällig ist der Unterschied beim Xenon. Aus dem Unterschied zwischen G und λ ($= H$) kann man entsprechend der Beziehung (3) Entropiewerte errechnen, die jedoch nur formelle Bedeutung haben, da alle oben bereits angeführten möglichen Veränderungen von z_a in diese Größe eingehen und unter Umständen sogar mehr ins Gewicht fallen als die Änderung der Entropie. Der Vergleich zwischen Spalte 2 und 5 zeigt den Einfluß des Trägergases auf den G-Wert (vgl. Abschnitt 3).

2. Die gaschromatographische Trennung von o- und p-Wasserstoff

Man sieht aus der Tabelle, daß es möglich sein muß, auch Substanzen mit verhältnismäßig geringen Unterschieden in den Adsorptionsenergien gut zu trennen. Der Unterschied in den Durchbruchszeiten zwischen Argon und Krypton beträgt 10 min. Man kann abschätzen, daß man noch bei einem 10mal kleineren Energieunterschied eine Auflösung erreichen wird, also bei einem Unterschied von etwa 90 cal. Bei entsprechend längeren Säulen und tieferer Temperatur kommt man noch wesentlich weiter herunter. Diese Tatsache läßt es wahrscheinlich erscheinen, daß man auch die beiden Spin-Modifikationen des Wasserstoffs, den ortho- und para-Wasserstoff, auf chromatographischem Wege trennen kann.

Schon kurz nach der Reindarstellung des p-Wasserstoffs durch Bonhoeffer u. Harteck[2] konnte aus der Kinetik der Umwandlung von ortho- in para-Wasserstoff an festem Sauerstoff[7] auf einen Unterschied in den Adsorptionswärmen von mehr als 80 cal geschlossen werden. Schon damals haben wir versucht, auf Grund dieses Unterschiedes in den Adsorptionswärmen, die ortho-Komponente über den Wert von 75% hinaus anzureichern, was durch Adsorption an Kieselgel bei 20° K und Abpumpen der Hauptfraktion in geringem Umfange gelang. (Änderung des Verhältnisses von o:p $= 2\%$)[3]. Die Gaschromatographie versprach hier jedoch mehr. Man mußte für die Trennung ein Adsorbens nehmen, das keine Tieftemperaturumwandlung hervorbringt, z. B. ein diamagnetisches Oxyd wie Kieselgel, ZnO oder Al_2O_3[3]. An letzterem ist die Trennung kürzlich Moore u. Ward[21] gelungen. Sie verwendeten eine 1,8 m-Säule und arbeiteten bei 77° K mit Helium als Trägergas. Es handelt sich hier um ein besonders schönes Beispiel der Anwendung der Gas-Chromatographie an festen Oberflächen (GSC). Die Methode ermöglicht die Reindarstellung des ortho-Wasserstoffs, die auf dem Wege über ein Gleichgewicht nicht vollzogen werden kann, da 100%iger ortho-Wasserstoff bei keiner Temperatur im thermodynamischen Gleichgewicht vorhanden ist.

3. Die Adsorption (bzw. Lösungs-)wärme λ als charakteristische Größe zur Klassifizierung der verschiedenen Arten der Gas-Chromatographie, der GSC, GLC und GAC

Man unterscheidet zwei Grenzgebiete der Gas-Chromatographie: Die Gas-Festkörper-Chromatographie (GSC) und die Gas-Flüssigkeits-Chromatographie (GLC). Zwischen diesen beiden liegt die Gas-Adsorptionsschicht-Chromatographie (GAC). In der schematischen Abb. 1 ist die GSC unter 1 und 2, die GLC unter 5 und 6 dargestellt. Die gezackten

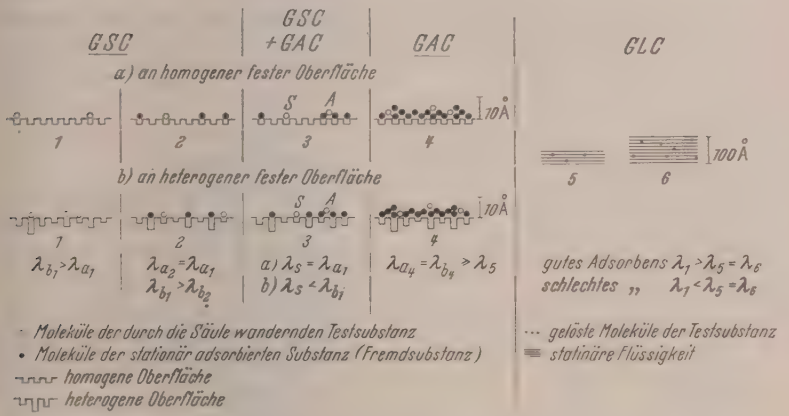


Abb. 1. Schematische Darstellung des Überganges GSC — GAC — GLC

Linien sollen die Verhältnisse auf der festen Oberfläche symbolisieren: Einbuchtungen gleicher Tiefe bedeuten gleichartige Adsorptionszentren, während die Heterogenität der Oberfläche durch verschiedene Tiefe der Einbuchtungen dargestellt wird. Wird nun die feste Oberfläche des Adsorbens durch einen Fremdstoff belegt (der stark adsorbiert sei, vgl. Abb. 1, Fall 2), so werden bei geringer Konzentration nur wenige Zentren blockiert, was sich bei den heterogenen Oberflächen am stärksten bemerkbar macht, da es zu einer Verminderung des tailing führt.

Wächst die Menge des Adsorbates, so kommt es allmählich zur Ausbildung einer — zunächst noch unterbrochenen — monomolekularen Schicht. Diese kann die wirksame Oberfläche abdecken und somit verkleinern, kann aber auch selbst als adsorbierende Unterlage wirken (Abb. 1, Fall 3 a u. b A).

Vermehrt man die Menge der adsorbierten Fremdsubstanz weiter, so bilden sich schließlich geschlossene Schichten dieser Substanz aus, die eine Dicke von mehreren Molekülagen erreichen können, aber immer noch als Adsorptionsschichten anzusprechen sind. In diesen Schichten

können sich die vom Trägergasstrom darüber geleiteten Substanzen wie in einer Flüssigkeit lösen (Fall 4). Es ist eine Nomenklaturfrage, ob man hier von Mischadsorption oder Lösung sprechen will. Der Übergang von dieser GAC zur GLC vollzieht sich an glatten geraden Oberflächen dann, wenn der Dampfdruck der kompakten Phase erreicht ist, d.h., wenn sich der Dampfdruck des die Schicht bildenden Stoffes auch bei Vergrößern der Schichtdicke nicht mehr ändert. Hat der Stoff jedoch Poren, so kann es in diesen zu einer Capillarkondensation kommen, bevor noch der Dampfdruck der kompakten Phase erreicht ist.

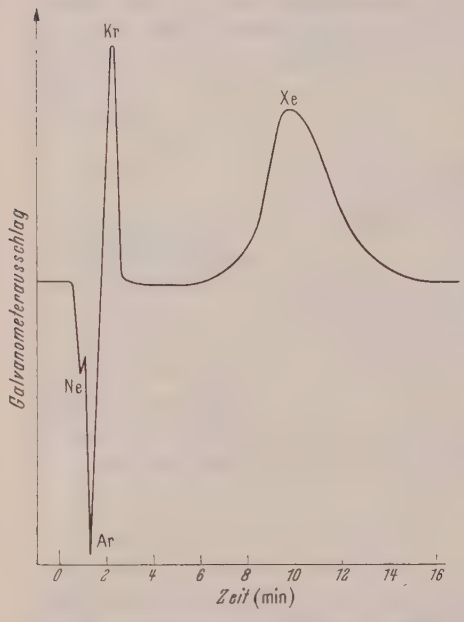


Abb. 2. Chromatogramm von Ne, Ar, Kr und Xe an Aktivkohle mit Kohlendioxyd als Trägergas (nach Roselius[23]). Säule 80 × 0,5 cm; Strömungsgeschwindigkeit 0,5 ml/sec; Meßtemperatur 20°C

Auch das Trägergas kann durch seine eigene Adsorption bereits als adsorbatbildender Fremdstoff wirken und somit sowohl die Durchbruchszeit wie die Form der Profile erheblich ändern. Ein Beispiel zeigt Abb. 2: Die Trennung von Edelgasen an Aktivkohle mit CO_2 als Trägergas[23]. Führt man dieselbe Trennung mit Wasserstoff durch, so sind die Durchbruchszeiten sehr viel länger und die Zacke des Xenons wird stark asymmetrisch (siehe[13], Abb. 12), während sie bei CO_2 als nahezu ideale symmetrische Kurve erscheint. Der große Unterschied in den G-Werten zeigt der Vergleich der Spalten 3 und 5 der Tab. 1.

Eine wichtige Kenngröße, die unter Umständen eine Unterscheidung zwischen den verschiedenen in Abb. 1 aufgeführten Fällen erlaubt, ist die Adsorptionswärme λ, die man entsprechend Gl. (4) durch Messungen von Δt (bzw. des Retentionsvolumens V) bei verschiedenen Temperaturen und Auftragung von $\log \Delta t$, bzw. $\log V$ gegen $^1/T$ ermittelt (vgl. Abb. 3 u. 4).

Die Verzögerungszeit muß (wenn der Strömungsmesser nicht die gleiche Temperatur hat wie die Säule) durch Multiplikation mit dem Faktor T/T' (= Temperatur der Säule/Temperatur des Strömungsmessers) korrigiert werden. Man kann sich bei kleinen Strömungsgeschwindigkeiten diese Korrektur auch ersparen, wenn

man eine Luft- oder Heliumzacke mit durch die Säule schickt und die Strömungsgeschwindigkeit so weit nachreguliert, daß die Luftzacke stets zum selben Zeitpunkt durchbricht.

Von der Menge der adsorbierten Fremdsubstanz nahezu unabhängige λ-Werte, sollten sich in den Fällen 2 (a) sowie 4, 5 und 6 (a u. b) ergeben. Im Falle 3 (a u. b) haben sowohl λ wie „const" in Gl. (3) verschiedene Werte, je nachdem, ob die Adsorption sich an der Stelle A oder S vollzieht. Es gilt:

$$V = \text{const}_A \cdot e^{\lambda_A/RT} + \text{const}_S \cdot e^{\lambda_S/RT}.$$

Der durch die Auftragung log V gegen $^1/T$ formal ermittelte λ-Wert ist ein Mischwert und hängt vom Bedeckungsgrad ab.

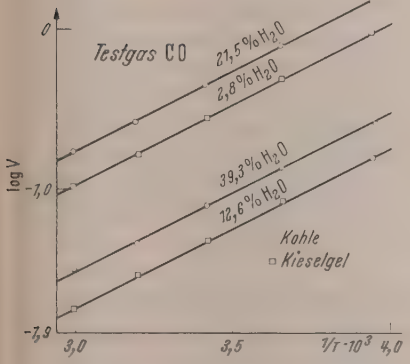


Abb. 3. Logarithmus des Retentionsvolumens gegen die reziproke Temperatur zur Bestimmung von λ für CO an Kohle und an Kieselgel mit verschiedener Wasserbelegung

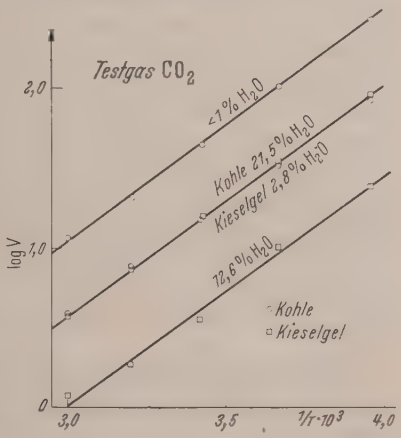


Abb. 4. Logarithmus des Retentionsvolumens gegen die reziproke Temperatur zur Bestimmung von λ für CO_2 an Kohle und an Kieselgel mit verschiedener Wasserbelegung

Auch wenn es — neben der Ausbildung einer Adsorptionsschicht auf der Oberfläche — in den Poren bereits zur Capillarkondensation kommt, haben wir zwei verschiedene λ-Werte zu erwarten: einen, der sehr nahe an der Lösungswärme (L) liegt, und einen, der der Adsorption an der noch nicht mit Flüssigkeit bedeckten Adsorptionsschicht entspricht (λ_A). Ist λ_A erheblich größer als L, dann tritt der Lösungsvorgang gegenüber dem Adsorptionsvorgang stark zurück und die Vermehrung der Flüssigkeit macht sich hauptsächlich dadurch bemerkbar, daß sie die Poren verstopft und die Oberfläche somit stark verkleinert.

Abb. 3 und 4 zeigen die Auswertung von Ergebnissen, die mit CO und CO_2 an Adsorptionskohle und an Kieselgel erhalten wurden, wobei die Adsorbentien mit verschiedenen Wassermengen beladen waren[4,15].

Würde man hierbei den allmählichen Übergang von einer GSC in eine GLC messen, so wäre zu erwarten, daß man zunächst sehr stark geneigte Geraden, bei höherer Belegung aber immer schwächer geneigte Geraden bekäme, deren Neigung dann schließlich der Lösungswärme des durchwandernden Stoffes in Wasser entspräche. Wir erhielten jedoch in allen Fällen unabhängig von der Wasserbelegung parallele Geraden. Die Parallelität dieser Linien verführt zunächst dazu, anzunehmen, daß hier das Wasser als Verteiler wirkt. Dem widersprechen aber zwei Befunde, nämlich 1. die Tatsache, daß das Retentionsvolumen mit der Wassermenge sinkt und 2. daß die λ-Werte (für CO 4,5 kcal, für CO_2 6,8 kcal) viel höher sind als die entsprechenden Lösungswärmen. Es handelt sich aber auch nicht um eine Adsorption an der freien festen Oberfläche, denn diese müßte die Spezifität der beiden chemisch so verschiedenen Substanzen zeigen. Es ist nicht anzunehmen, daß auf beiden Adsorbentien, auch wenn man die stärksten Zentren mit Wasser blockiert, ein so großer Bereich gleichartiger Zentren vorhanden ist. Wir müssen also annehmen, daß wir auf beiden Adsorbentien eine gleichartige Adsorptionsschicht vor uns haben, die durch weitere Flüssigkeitszugabe abgedeckt wird. Das abdeckende Wasser verkleinert die wirksame Oberfläche, beteiligt sich aber nicht an der Verzögerung und beeinflußt daher den Energiewert nicht. Hierfür spricht auch die Tatsache, daß beim Übergang von 0 auf $-20°$C, wobei das Wasser seinen Aggregatzustand ändert, kein Knick in den Geraden der Abb. 3 u. 4 auftritt.

4. Bestimmung von relativen und absoluten Oberflächengrößen

Wir haben bereits in Abschnitt 1 von der Beziehung Gebrauch gemacht:

$$\Delta t = z_a \cdot \tau \tag{1}$$

z_a ist die Zahl der Oberflächenstöße, die ein Molekül der Testsubstanz beim Durchgang durch die Säule erlebt. Unter der Annahme, daß keine nennenswerte Verarmung an Substanz in den oberflächennahen Schichten stattfindet, läßt sich diese Zahl aus einfachen gaskinetischen Ansätzen berechnen[13a]:

$$z_a = \frac{1}{4} \cdot c \cdot \frac{t_0}{R_L} \cdot F \tag{7}$$

wobei c die mittlere Molekulargeschwindigkeit des Testgases, R_L der Leerraum der Säule und F die gesuchte Oberfläche des Adsorbens ist. Der Fall, daß nicht jeder Stoß erfolgreich ist oder die Zahl der Stöße durch Diffusionseffekte oder sonstige störende Einflüsse verringert ist, sei noch durch einen Faktor $\alpha < 1$ berücksichtigt. Aus (1) und (7) erhält man somit:

$$\Delta t = \frac{1}{4} \cdot c \cdot \frac{t_0}{R_L} \cdot \alpha\tau \cdot F \ . \tag{8}$$

Bei gleicher Strömungsgeschwindigkeit, gleicher Temperatur und gleichartigen Adsorptionszentren (gleiches τ) ist also die Verzögerungszeit der Oberfläche proportional[6,20b]:

$$\Delta t = \text{const} \cdot F. \tag{9}$$

Durch Umformung von Gl. (8) erhält man:

$$\Delta t \cdot R_L/t_o = \frac{1}{4} \cdot c \cdot \alpha\tau \cdot F. \tag{10}$$

Auf der linken Seite steht nun das Retentionsvolumen (V), auf der rechten Seite die bekannte gaskinetische Geschwindigkeit c, die unbekannte Oberfläche F und τ, das wir mit Hilfe von Gl. (3) und der Beziehung:

$$\tau = {}^1/k \tag{11}$$

als Funktion von G, bzw. λ ausdrücken können.

Wir erhalten

$$V = \frac{1}{4} \cdot c \cdot \frac{\alpha}{\varkappa} \cdot \frac{h}{kT} \cdot e^{G/RT} \cdot F \tag{12}$$

oder, wenn wir für die Reaktionsenthaltpie den aus der Temperaturabhängigkeit bestimmten λ-Wert einsetzen und das Entropieglied mit dem Faktor $\alpha/\varkappa$ zu einem Faktor σ vereinigen:

$$V = \frac{1}{4} \cdot c \cdot \sigma \cdot \frac{h}{kT} \cdot e^{\lambda/RT} \cdot F. \tag{13}$$

Benutzt man Kohlensäure, bzw. Propan (Molekulargewicht 44) als Testgas, so ist $c/4 = 1 \cdot 10^4$. Der Zahlenfaktor vor der e-Potenz erhält dann für Zimmertemperatur ($T = 293°$ K) den Wert

$$f = 1{,}64 \cdot 10^{-9}.$$

Die Umrechnung auf eine beliebige Temperatur T kann durch Multiplikation mit $\sqrt{293/T}$ vollzogen werden:

$$f_T = 1{,}64 \cdot 10^{-9} \sqrt{293/T}$$

Um die Oberfläche je Gramm zu erhalten (F_g), muß man auch das Retentionsvolumen auf das Gramm Adsorbens beziehen (V_g):

$$F_g = 6 \cdot 10^8 \frac{\varkappa}{\alpha} \cdot 10^{-G/4{,}57T} \cdot V_g \tag{12a}$$

$$F_g = 6 \cdot 10^8 \frac{1}{\sigma} \cdot 10^{-\lambda/4{,}57T} \cdot V_g\,. \tag{13a}$$

Es ist anzunehmen, daß bei Serienmessungen an chemisch gleichen Oberflächen mit der gleichen Testsubstanz die noch unbekannten Faktoren $\varkappa/\alpha$ bzw. σ nur einmal zu bestimmende Eichgrößen darstellen.

Praktische Anwendungen

a) Relative Oberflächenbestimmungen von Magnesiumoxyden. Wir haben diese Methode zunächst als Relativmethode angewendet, zur Untersuchung von Magnesiumoxyden, die durch Abbau von Magnesiumcarbonat unter verschiedenen Drucken hergestellt waren. Elmi-Aufnahmen solcher Präparate[8] zeigten, daß die einzelnen MgO-Kristallite mit fallendem Abbaudruck immer kleiner werden. Man kann die Oberfläche aus den Elmi-Aufnahmen durch Ausmessen der Kristallite statistisch ermitteln. Wir erhielten z.B. für das Verhältnis der Oberflächen eines bei 700 mm und eines bei 0,1 mm abgebauten Präparates 1:8,2, während sich die Δt-Werte bei der gaschromatographischen Prüfung (siehe[13], Abb. 14, sowie[15]) wie 1:7,9 verhielten. Beide Werte sind innerhalb der Fehlergrenzen identisch. Trotz der sehr verschiedenen Größe der MgO-Kristallite ändert man bei diesen Versuchen die Strömungsverhältnisse in der chromatographischen Säule nicht, da die Form der einzelnen Körner beim Abbau erhalten bleibt und sich nur die innere Oberfläche entsprechend vergrößert[8].

b) Bestimmung der absoluten Oberflächengröße. Um eine absolute Oberflächenbestimmung nach Formel (13a) vornehmen zu können, ist es notwendig, die Größen λ und σ zu kennen. λ ermittelt man aus der Temperaturabhängigkeit des Retentionsvolumens nach Gl. (4) (Auftragung entsprechend Abb. 3 u. 4). σ ist ein für das System Adsorbens-Testgas charakteristischer Wert, den wir für das betreffende Adsorbens nur dann bestimmen können, wenn wir ein gleichartiges Adsorbens mit bekannter Oberfläche zur Verfügung haben.

Für Kohle besaßen wir in einem Degussa-Präparat „Ruß CK3" ein Adsorbens, dessen Oberfläche nach mehreren Methoden mit einer Genauigkeit von $1^0{}_0$ zu 95 m^2/g bestimmt worden war[1]. Das Einsetzen der für Propan ermittelten Werte in Gl. (13a) ergibt für σ einen Wert in der Nähe von 1. Man erhält also in diesem Falle, auch wenn man $\sigma = 1$ setzt, größenordnungsmäßig den Wert der Oberfläche aus Daten, die ohne einen Eichwert bestimmt wurden.

Eine zweite Möglichkeit der absoluten Oberflächenbestimmung besteht darin, daß man statt der Wärmetönung λ die freie Energie G benutzt [Gl. (12a)], die sich z.B. aus Gleichgewichtsmessungen oder auch chromatographisch entsprechend den in Tab. 1 dargestellten Versuchen bestimmen läßt.

Eine elegante und einfache Methode der Bestimmung von G haben nun kürzlich Wolf u. Beyer[26] vorgeschlagen, wobei man nur ein einziges, bei einer Temperatur aufgenommenes Chromatogramm benötigt.

Bereits James u. Martin[16] konnten zeigen, daß die Auftragung des Logarithmus des Retentionsvolumens gegen die Zahl der Kohlenstoffatome n bei Fettsäuren eine annähernd gerade Linie mit der Neigung

tg φ ergibt. Diese Beziehung gilt auch sehr gut für die Paraffinreihe und zwar sowohl für die GLC[16] wie für die GSC[22]. Für den Quotienten der Retentionsvolumina zweier Kohlenwasserstoffe (C_nH_{n+2} und C_mH_{m+2}) gilt dann

$$\log V_n - \log V_m = (n - m) \operatorname{tg} \varphi \tag{14}$$

und entsprechend Gl. (5) und (7)

$$\log V_n - \log V_m = \frac{G_n}{4{,}57 \cdot T} - \frac{G_m}{4{,}57 \cdot T}. \tag{15}$$

Gl. (14) und (15) gelten, wenn G der Zahl der Kohlenstoffatome im Molekül proportional ist. Daraus folgt, daß für $m = 0$ auch

$$G = 0$$

ist.

Wir erhalten dann aus Gl. (15)

$$\log V_n = \frac{G_n}{4{,}57 \cdot T} + \log V_o \tag{16}$$

oder:

$$V_n = V_o \cdot 10^{G_n/4{,}57 \cdot T}. \tag{17}$$

Setzt man den Ausdruck (17) in Gl. (12a) ein, so erhält man

$$F_g = 6 \cdot 10^8 \cdot \beta \cdot (V_o)_g \tag{18}$$

(wobei β den Quotienten $\varkappa/\alpha$ enthält und die in der Extrapolation liegenden Fehler berücksichtigt).

$(V_o)_g$ läßt sich aus einem Diagramm, wie es in Abb. 5 dargestellt ist, leicht graphisch ermitteln. In ein Koordinatensystem mit der Ordinate $\log V$ und der Abszisse n trägt man die Werte für Propan und Butan ein, die man aus dem Chromatogramm einer Mischung dieser beiden Komponenten erhalten hat, und verlängert die durch diese beiden Punkte festgelegte Gerade bis zum Wert $n = 0$.

Für unsere Degussa-Kohle CK 3 erhielten wir als Mittel von sechs, bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten und Temperaturen (zwischen 0 und 30°C durchgeführten Versuchen[25]):

$$\log (V_o)_g = -1{,}10.$$

Der Wert β aus Gl. (18) wird somit (für $F_g = 0{,}95 \cdot 10^6$): $\beta = 0{,}020$.

Wertet man die von Wolf u. Beyer[26] an einer großen Zahl von Kieselgelen verschiedener Oberflächen gemessenen Werte in analoger Weise aus, so erhält man den Mittelwert: $\beta = 0{,}027$.

Man erhält also für die beiden sehr verschiedenen Adsorbentien (Kohle und Kieselgel) nur wenig verschiedene β-Werte. Es müssen natürlich noch viele Adsorbentien geprüft werden, um eine allgemeine Regel über diesen für die Bestimmung der aktiven Oberfläche wichtigen Faktor aufstellen

zu können. Als erste Abschätzung nach den bisherigen Erfahrungen kann man unter Benützung des Mittelwertes von β für eine annähernde Oberflächenbestimmung (Fehlergrenze $20^0/_0$) schreiben:

$$F_g = 1{,}4 \cdot 10^7 \cdot (V_0)_g.$$

5. Quantitative Bestimmung kleiner Mengen stark adsorbierter Substanzen und absolute Oberflächenbestimmung nach der Abdeckungsmethode

Man kann in der im vorigen Abschnitt beschriebenen Weise auch die Differenz zwischen der wirksamen Oberfläche vor und nach der Adsorption einer bestimmten Menge (M) einer stark adsorbierbaren Substanz bestimmen:

$$\Delta F = F_{\text{unbelegt}} - F_{\text{belegt}}.$$

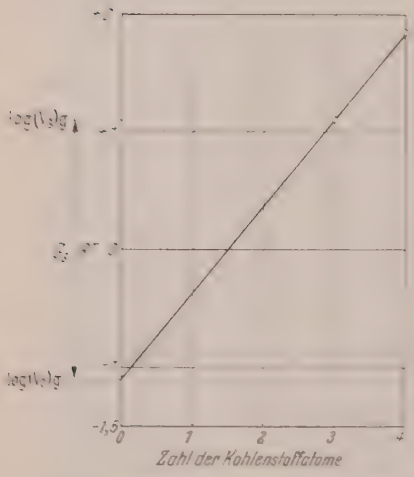


Abb. 5. Logarithmus der Retentionsvolumen gegen die Anzahl der Kohlenstoffatome für Propan und Butan zur Ermittlung des extrapolierten Retentionsvolumens $(V_0)_g$. Säule 30 × 0,5 cm; Strömungsgeschwindigkeit 0,1 ml/sec; Adsorbens 0,4 g Kohle Degussa CK3; Meßtemperatur: 20° C

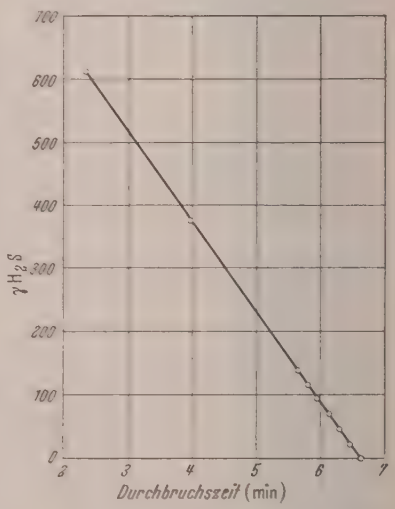


Abb. 6. Abhängigkeit der Durchbruchszeit von der Menge des Katalysatorgiftes H_2S. Adsorbens: Platinasbest, Säule 20 × 0,8 cm; Trägergas: N_2; Strömungsgeschwindigkeit 25 ml/min; Testgas H_2

Diese Differenz ist bei Annahme monomolekularer Bedeckung der Menge der adsorbierten Substanz proportional. Man kann also bei gleicher Strömungsgeschwindigkeit [unter Benützung von Gl. (9)] auch schreiben:

$$\Delta t_{\text{unbelegt}} - \Delta t_{\text{belegt}} = \text{const} \cdot M$$

oder

$$t_{m\text{unbelegt}} - t_{m\text{belegt}} = \text{const} \cdot M\ .$$

Die Gültigkeit dieser Beziehung ist für den Fall der Vergiftung von Platinasbest durch Schwefelwasserstoff in Abb. 6 gezeigt [15,20c].

Die H_2S-Menge wurde auf den reinen Katalysator zunächst in Portionen von je 23,6 μg H_2S aufgebracht. Diese Dosierung wurde so vorgenommen, daß CdS mit der 99fachen Menge von Quarzmehl durch mehrstündiges Reiben in einer Achatschale gleichmäßig vermischt wurde. Von dieser 1% CdS enthaltenden Mischung wurden dann jeweils 0,1 mg abgewogen, hieraus durch Zugabe der berechneten Menge HCl das H_2S ausgetrieben und mit Stickstoff über den Katalysator geleitet.

Die Kurve der Abb. 6 kann als Eichkurve verwendet werden, um bei einem Katalysator gleicher anfänglicher Oberflächengröße und gleicher Beschaffenheit, der mit einer unbekannten Menge Schwefelwasserstoff vergiftet wurde, die H_2S-Menge aus der Durchbruchszeit quantitativ zu bestimmen.

Man kann mit dieser „Abdeckungsmethode" auch die absolute Größe der Oberfläche bestimmen. Auf 1 cm^2 Pt-Oberfläche befinden sich 10^{15} Pt-Atome. Wird an jedem Pt-Atom ein H_2S-Molekül adsorbiert, so werden durch die Aufgabe von 23,6 μg H_2S $4{,}2 \cdot 10^2$ cm^2 belegt. Bei vollständiger Vergiftung der Oberfläche mit H_2S betrug die Durchbruchszeit 2,2 min. Diese Zeit ist auch etwa gleich der Durchbruchszeit der praktisch an Platin nicht adsorbierten Kohlensäure[15] bei unvergifteter Säule. Die lineare Verlängerung der Geraden im Gramm/Zeit-Diagramm (Abb. 6) ergibt für diesen Zeitwert eine Bedeckung von 615 μg, was einer Oberflächengröße von 10^4 cm^2, bzw. da die verwendete Säulenfüllung 0,024 g Platin enthielt, $4 \cdot 10^5$ cm^2/g Pt entsprechen würde.

Literatur

[1] Bobleter, O., u. H. Gruber: Kolloid-Z. **159**, 116 (1956). — [2] Bonhoeffer, K. F., u. P. Harteck: Z. physik. Chem., Abt. B **4**, 113 (1929). — [3] Cremer, E.: Handbuch der Katalyse. Verlag Springer, Wien. Bd. I, S. 338 (1941); Bd. VI, S. 18, 32 (1943). — [4] Cremer, E.: J. Biochemistry (1959) im Druck. — [5] Cremer, E.: Vortrag auf dem 1. Internat. Mikrochem. Kongreß, Graz 1950. — [6] Cremer, E.: Vortrag auf dem Katalysekongreß in Philadelphia 1956; siehe Cremer, E., u. L. Roselius: Advances in Catalysis, Vol. IX, 659 (1957). — [7] Cremer, E.: Z. physik. Chem., Abt. B. **28**, 383 (1935). — [8] Cremer, E., u. L. Bachmann: Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **59**, 407 (1955). — [9] Cremer, E., u. H. Gruber: Kolloid-Z. **154**, 111 (1957). — [10] Cremer, E., u. R. Haupt: Angew. Chem. **70**, 310 (1958); vgl. diese Z. **166**, 122 (1959). — [11] Cremer, E., u. R. Müller: Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **36/37**, 553 (1951); ebenda Diskussionsbemerkung H. Sachse, in der der Druckfehler „λ" statt „γ" zu berichtigen ist; vgl. diese Z. **135**, 122 (1952). — [12] Cremer, E., u. F. Prior: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **55**, 66 (1951). — [13] Cremer, E., u. L. Roselius: Angew. Chem. **70**, 42 (1958); vgl. diese Z. **164**, 413 (1958). — [13a] Cremer, E.: Angew. Chem. (1959) im Druck. — [14] Eyring, H., S. Glasstone u. K. J. Leidler: Theory of Rate Processes, Mc Graw Hill, New York 1940, S. 190f. — [15] Haupt, R.: Dissertation Innsbruck 1958. — [16] James, A. T., u. A. J. P. Martin: Biochemic. J. **50**, 679 (1952); vgl. diese Z. **142** 449 (1954). — [17] Janák, J.: Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 1038; vgl. diese Z. **154**, 38 (1957). — [18] Kaiser, R.: Symposium über Gas-Chromatographie, Amsterdam Mai 1958 und Leipzig Oktober 1958, Vorber. S. 171. — [19] Keulemans, A. I. M.: diese Z. **170**, 212 (1959). — [20] Keulemans, A. I. M., u. E. Cremer: Gas-Chromatographie. Verlag Chemie, Weinheim 1959; a) S. 64f,

87; b) S. 185; c) S. 186. — [21] Moore, W. R., u. H. R. Ward: J. Amer. chem. Soc. **80**, 2909 (1958). — [22] Ray, N. H.: J. appl. Chem. **4**, 21, 82 (1954). — [23] Roselius, L.: Dissertation Innsbruck 1957. — [24] Scott, R. P. W.: in Desty, C. H.: Vapour Phase Chromatography, Butterworth, London 1957, S. 131. — [25] Wiemann, R.: unveröffentlichte Messungen. — [26] Wolf, F., u. H. Beyer: Chemische Techn. **11**, 142 (1959).

Prof. Dr. Erika Cremer,
Physikal.-Chem. Institut der Universität, Innsbruck, Peter-Mayr-Str. 1a (Österreich)

Gas Chromatography and the Thermal Conductivity Detector*

By
J. L. McFadden

The experimentalist, not the theoretician, has been the leader in the past five years in the rapid progress in gas chromatography. Past improvizations in chromatographic columns, as well as in detectors, have now been rationalized, and the method appears more stabilized. A review of developments in hot wire and thermistor detectors, circuitry and power supplies, with comments on manufacturing, testing, and installing of filament pairs in various cell geometries, includes suggestions for the future development of applications in industry, laboratory and university.

Aus dem Institut für Erdölforschung Hannover

Über die Trennleistung von Kieselgelen in der Gaschromatographie

Von
Gg. R. Schultze und W.-J. Schmidt-Küster**

Mit 6 Textabbildungen

(Eingegangen am 20. April 1959)

Um die Trennleistung von Kieselgelen bei der gaschromatographischen Analyse zu untersuchen, benutzen wir Testgasgemische, die mit Verteilungschromatographie nur schlecht zu trennen sind. Als Trägergas dient überwiegend Methan.

* Referat.

** Auszug aus der Dissertation W.-J. Schmidt-Küster, Technische Hochschule Hannover 1959.

Käufliche Kieselgele, die nicht vorgetrocknet sind, zeigen außerordentlich große Unterschiede in der Trennleistung. Während das eine Gel Wasserstoff, Stickstoff, Kohlenmonoxyd und Methan trennt, kann ein anderes Kieselgel nicht einmal das Gemisch Äthan/Äthylen zerlegen.

Trocknen wir die Proben bis zur Gewichtskonstanz bei 150°C, so steigt die Trennleistung an den erwähnten Systemen außerordentlich an. Die stärksten Unterschiede ergeben sich bei den engporigen Gelen.

Für unsere Untersuchungen wählen wir drei Gele aus: das mit der besten, das mit der schlechtesten und eines mit einer mittleren Trennwirkung.

Zunächst gilt es festzustellen, in welcher Weise die Trennleistung der Gele durch Trocknen bzw. Glühen bei höheren Temperaturen beeinflußt wird. Die Trennwirkung wollen wir nach JANÁK[2] durch das Adsorptionsvermögen U_i charakterisieren (man erhält es durch Division des Retentionsvolumens durch das Kolonnenvolumen bei vollständig gefüllter Kolonne in Milliliter Trägergas/Milliliter Adsorbens). Die Gelproben werden jeweils 24 Std bei Temperaturen zwischen 110° und 800°C getrocknet und der Gewichtsverlust wird bestimmt.

In dem angegebenen Temperaturbereich erleidet das engporige Gel A* mit 4,8 Gew.-% Wasser den größten Gewichtsverlust, das weitporige BS* mit 2,2% Wasser den geringsten und das mittelporige Gel E_e** mit 3,4% Wasser einen mittleren. Schon diese Zahlen lassen erwarten, daß das engporige Gel die größten Unterschiede in der Aktivität aufweist. Die Gele werden jeweils in Kolonnen von 180 cm Länge und einem inneren Durchmesser von 4,4 mm gefüllt. Bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 100 ml Methan/min werden die Retentionsvolumina bestimmt, aus denen sich die U_i-Werte errechnen lassen. Abb. 1 zeigt die Kurven für die U_i-Werte.

Man sieht deutlich ein Ansteigen des Adsorptionsvermögens bei steigender Trocknungstemperatur, bis schließlich ein Maximum erreicht wird. Wird bei noch höheren Temperaturen getrocknet, nimmt die Aktivität des Gels schnell ab[3]; die Unterschiede im Adsorptionsvermögen für die einzelne Komponente sind um so größer, je stärker die Komponente des Testgases adsorbiert wird. In unserem Fall wird das am deutlichsten beim Äthylen.

Die Zunahme der Aktivität ist auf die Abspaltung des adsorptiv gebundenen Wassers zurückzuführen. Dadurch werden die aktivsten Zentren frei und für die zu adsorbierenden Komponenten zugänglich. Bei weiterem Erhitzen wird dann chemisch gebundenes Wasser abgespalten und damit die Geloberfläche spezifisch verändert.

* A und BS sind Firmenbezeichnungen der BASF., Ludwigshafen.

** E_e ist Firmenbezeichnung der Firma Gebr. Herrmann, Köln-Ehrenfeld.

Die Adsorptionsmaxima der beiden anderen Komponenten werden erst bei höheren Trocknungstemperaturen erreicht, was durch die Veränderung der Oberfläche bewirkt werden muß. De Boer u. Custers[1] haben gezeigt, daß das Adsorptionsvermögen um so größer ist, je besser die zu adsorbierenden Molekeln in die Hohlräume eines Adsorbens passen. Die spezifische Veränderung der Oberfläche bewirkt daher für die eine Komponente noch eine Vergrößerung des Adsorptionsvermögens, während bei einer anderen das Maximum schon überschritten ist.

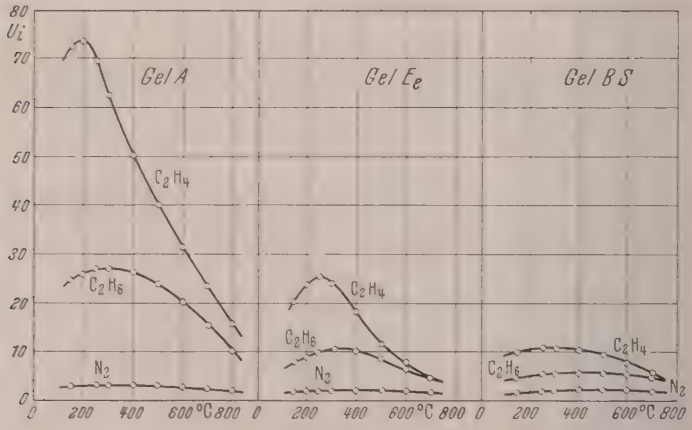


Abb. 1. Abhängigkeit des Adsorptionsvermögens U_i von der Trocknungstemperatur der Gele

Der Verlauf der U_i-Kurven für Stickstoff ist aus Abb. 1 nur schlecht zu ersehen, da die Unterschiede sehr gering sind. Um zu zeigen, daß aber auch beim Stickstoff ein deutliches Maximum auftritt, ziehen wir den R_f-Wert heran, der ja das Verhältnis der Wanderungsgeschwindigkeit einer Komponente zu der des Trägergases angibt. Wir errechnen ihn nach Janák[2] durch Division des freien Kolonnenvolumens V durch das Retentionsvolumen: $R_f = \frac{V}{V_m}$.

Die R_f-Wert-Kurven müssen also ein Minimum an der Stelle des größten Adsorptionsvermögens aufweisen. Abb. 2 zeigt diese Kurven. Wir sehen, daß die Minima für den Stickstoff gegenüber den Minima der beiden Kohlenwasserstoffe zu höheren Temperaturen verschoben sind.

Trocknet man bei noch höheren Temperaturen, so ändert sich die Oberfläche derart, daß das Gel keine Trennung mehr erlaubt, wie für das Paar Äthan-Äthylen am Gel E_e in Abb. 1 bei 700° C gezeigt wird.

In analoger Weise untersuchen wir nun den Einfluß der Beladung der Kieselgele mit einer stationären Phase auf die Trennwirkung. Um sicher zu sein, daß nicht ein langsamer Übergang von der Adsorptions- zur Verteilungs-Chromatographie die Meßergebnisse verfälscht, wählen wir

die stationäre Phase derart, daß sie allein nicht in der Lage ist, auf ein inertes Trägermaterial aufgebracht, Äthan und Äthylen zu trennen. Diese Forderung erfüllt Dibutylphthalat.

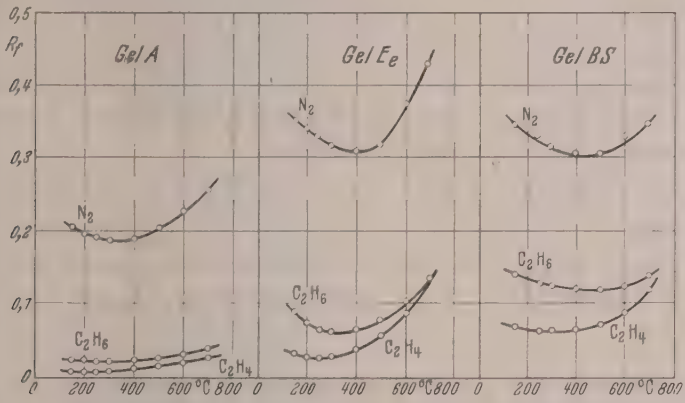


Abb. 2. Abhängigkeit der R_f-Werte von der Trocknungstemperatur der Gele

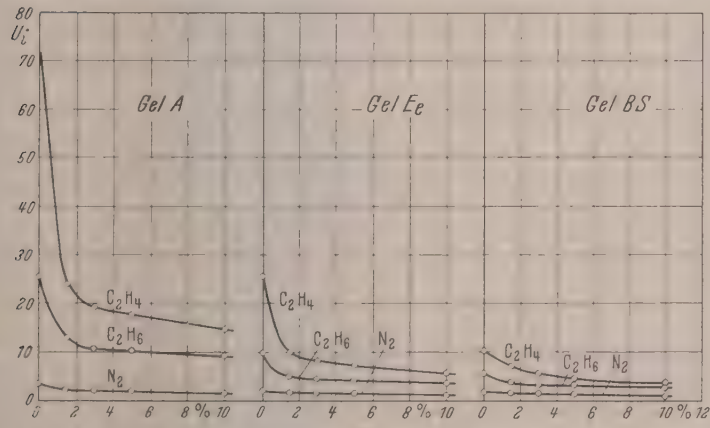


Abb. 3. Abhängigkeit des Adsorptionsvermögens U_i von der Beladung der Gele mit Dibutylphthalat in Gew.-%

Abb. 3 zeigt nun die Meßergebnisse für die drei Gele. Es ist das Adsorptionsvermögen in Abhängigkeit von der Beladung in Gew.-% aufgetragen.

Für alle drei Gele ist der gleiche Gang festzustellen: zunächst setzt eine geringe Menge aufgebrachter Substanz die Adsorptionsfähigkeit des Gels ganz erheblich herab. Eine weitere Beladung macht sich dann nur noch wenig bemerkbar. Das engporige Gel A wird relativ am stärksten beeinflußt, während beim Gel BS nur eine geringe Abnahme der Aktivität

zu beobachten ist. Der steile Abfall der Kurven mit geringer Beladung deutet auf eine monomolekulare Schicht des Esters hin, die die aktivsten Zentren des Gels besetzt und diese damit für die Adsorption der Molekeln des Probegases unzugänglich macht. Weitere Mengen flüssiger Phase verteilen sich dann auf der gesamten Oberfläche des Gels, lassen aber immer noch genügend Platz für die Gasmoleküle, so daß die Trennwirkung nicht ganz verlorengeht. Erst bei etwa 20 Gew.-% Ester ist die Oberfläche der Gele so weit belegt, daß die Adsorptionsfähigkeit erschöpft ist und keine Trennung mehr erreicht wird.

Welche Folgerungen ergeben sich nun aus den oben erhaltenen Ergebnissen für die praktische Anwendung der Gele zur Analyse? Zunächst sollte man annehmen, daß es am günstigsten wäre, das aktivste Gel zur Trennung zu benutzen, weil hier das Adsorptionsvermögen am größten ist und die Retentionszeiten am weitesten auseinander liegen. Das trifft jedoch nur für die am wenigsten adsorbierten Gase, wie Wasserstoff, Stickstoff, Kohlenoxyd und Methan, zu, deren Adsorptionsvermögen sich nur wenig unterscheiden und die daher auch nur schlecht getrennt werden. Außerdem kommt es bei diesen Gasen, die sehr schnell eluiert werden und daher sehr schmale Peaks ergeben, nicht so sehr auf die Form der Peaks an, da man ohnehin nach der Höhe der Ausschläge auswerten wird.

Will man jedoch Gase wie Äthan und Äthylen trennen, so ist es wünschenswert, annähernd symmetrische Peaks zu erhalten.

Die Forderung nach symmetrischen Peaks erfüllen aber die sehr aktiven Gele nicht, und man erhält stets Schwanzbildung. Außerdem kommt noch hinzu, daß die sehr aktiven Gele leicht Wasser aus der Luft aufnehmen und daher die Reproduzierbarkeit der Analysen leidet.

Man wird die stark aktivierten Gele also nur, wie oben erwähnt, in den Fällen benutzen, wo sonst schlecht zu trennende Gase analysiert werden sollen.

Um symmetrische Peaks zu erhalten, gibt es zwei Möglichkeiten:

1. Erhöhung der Arbeitstemperatur und

2. Desaktivierung durch Beladung mit einer Flüssigkeit. (Desaktivierung durch hohes Erhitzen führte in keinem der vielen untersuchten Fälle zu symmetrischen Kurven.)

Jedoch führen auch die beiden angegebenen Möglichkeiten nicht in allen Fällen zum Ziel. Das weitporige Gel BS ergibt z. B. in keinem Fall symmetrische Kurven. Da es ohnehin schon am schlechtesten trennt, schied es für die praktische Anwendung aus.

Besser verhält sich schon das mittelporige Gel E_e. Wirklich symmetrische Kurven sind zwar auch hier nicht zu erhalten, jedoch ist es, bei 250° C getrocknet, bei einer Arbeitstemperatur von 75° C schon gut zur Analyse zu gebrauchen (Abb. 4). (Dieses Gel eignet sich übrigens besonders gut zur Analyse von H_2, N_2, CO und CH_4.)

Die besten Ergebnisse werden aber mit dem Gel A erzielt; und zwar haben wir durch Beladung des bei 250°C getrockneten Gels mit 7% Dibutylphthalat sehr schön symmetrische Kurven erhalten (Abb. 5).

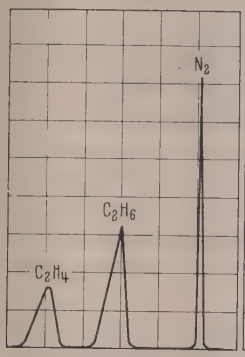


Abb. 4
Fraktogramm eines Testgases am Gel E_6. Temperatur 75°C, Strömung 100 ml CH_4/min

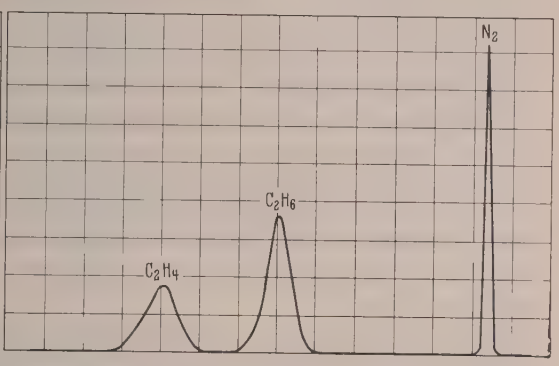


Abb. 5
Fraktogramm des Testgases am Gel A, beladen mit 7 Gew.-% Dibutylphthalat. Temperatur: 24°C, Strömung: 100 ml CH_4/min

Ebenfalls gute Ergebnisse werden mit dem bei 250°C getrockneten Gel A bei einer Arbeitstemperatur von 75°C erzielt (Abb. 6).

Sowohl bei höherer als auch bei tieferer Arbeitstemperatur nimmt die Symmetrie der Kurven ab; bei allen Versuchen ist sie um so größer, je größer die Strömungsgeschwindigkeit ist.

Da sich bei Raumtemperatur am besten arbeiten läßt und bei dieser Temperatur die Empfindlichkeit der von uns benutzten Thermistoren am größten ist, ist die Kolonne mit 7% Phthalester für den praktischen Gebrauch am geeignetsten.

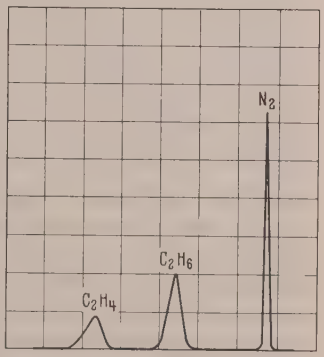


Abb. 6. Fraktogramm des Testgases am Gel A. Temperatur: 75°C, Strömung 100 ml CH_4/min

Zum Schluß möchten wir noch auf den Einfluß des *Trägergases* auf die Trennwirkung eingehen.

Nach Janák[2] soll das Verhältnis der Retentionszeiten verschiedener Komponenten von der Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases unabhängig sein. Unsere Messungen ergeben folgendes: bei allen Versuchen, die mit Methan als Trägergas durchgeführt werden, ist ein eindeutiger Gang in den Verhältniszahlen festzustellen, wenn man die Beziehung

$$t_{mN_2} : t_{mC_2H_6} : t_{mC_2H_4} = 1 : x : y$$

aufstellt.

Die Verhältniszahlen werden um so größer, je größer die Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases ist. Bei allen Versuchen ist ohne Ausnahme der gleiche Gang festzustellen. Wir können daher nicht von einem konstanten Verhältnis der Retentionszeiten sprechen, und es wäre auch wenig sinnvoll, ein Durchschnittsverhältnis zu errechnen, denn je nach dem vermessenen Bereich der Strömungsgeschwindigkeit werden andere Verhältniszahlen gefunden.

Diese Tatsache hat uns dazu angeregt, ähnliche Versuche auch mit anderen Trägergasen durchzuführen. Dabei stellt sich heraus, daß mit CO_2 als Trägergas nicht ein Ansteigen, sondern ein Abfallen der Verhältniszahlen mit steigender Strömungsgeschwindigkeit, und damit steigendem Gegendruck, zu beobachten ist. Dagegen ergeben Messungen sowohl mit Helium als auch mit Argon als Trägergas eine überraschend gute Konstanz der Verhältniszahlen.

Eine plausible Erklärung der vorgenannten Ergebnisse liefert folgende Überlegung: Helium und Argon sind unter den gegebenen Druck-Temperaturbedingungen ideale Gase, werden also an den zur Kolonnenfüllung verwendeten Kieselgelen nur sehr wenig adsorbiert und beeinflussen daher die Adsorption der Komponenten fast gar nicht.

Methan und Kohlendioxyd verhalten sich aber unter den gleichen Bedingungen, bei einem Eingangsdruck von 1000—2000 Torr, an den Adsorbentien wie reale Gase. Sie werden sehr stark adsorbiert, so daß man Capillarkondensation annehmen kann. Dadurch wird auch die Adsorptionsfähigkeit für das zu analysierende Gas beeinflußt.

Im Falle des Methans begünstigt eine starke Vorbelegung des Adsorbens mit dem Trägergas die Trennung der ihm chemisch sehr ähnlichen Komponenten Äthan und Äthylen, indem eine der Verteilungschromatographie entsprechende Wirkung entsteht; in dem durch Capillarkondensation verflüssigten Methan werden Äthan und Äthylen gelöst und chromatographisch verteilt. Beim Kohlendioxyd macht sich dieser Übergang von der Adsorptions- zur Verteilungschromatographie zwar auch bemerkbar, aber im Gegensatz zum Methan derart, daß die Trägergasmolekeln die aktivsten Zentren des Adsorbens besetzen und damit für die Testsubstanz blockieren. Sie bilden also eine für die Trennung ungeeignete stationäre Phase.

Literatur

[1] de Boer, J. H., u. J. F. H. Custers: Z. physik. Chem. **25**, 225 (1934). — [2] Janák, J.: Collect. czechoslov. chem. Commun. **19**, 684, 700 (1954); vgl. diese Z. **142**, 453, 454 (1954). — [3] Vgl. die Bleichwirkung von Aktiverden nach Gg. R. Schultze: Angew. Chem. **40**, 74 (1936).

Prof. Dr. Gg. R. Schultze, Hannover, Am kleinen Felde 12

Aus dem Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie,
Dortmund-Aplerbeck

Über die Kennzeichnung der Trennwirkung von stationären Phasen in der Gaschromatographie

Von
D. Jentzsch und G. Bergmann

Mit 4 Textabbildungen

(Eingegangen am 29. April 1959)

1. Einleitung

Die gaschromatographische Trennung eines Gemisches läßt sich unter den verschiedensten Bedingungen ausführen. Die Art des benutzten Gerätes, die Arbeitsbedingungen und das zur Trennung verwendete Säulenmaterial können in weiten Grenzen variiert werden. Bei der großen Zahl der heute vorliegenden Apparate und Arbeitsvorschriften ist es für die Lösung eines speziellen Problemes notwendig, eine Auswahl zu treffen. Hierzu sollten die unzureichenden subjektiven Beurteilungen durch objektive Methoden ersetzt werden. Das gilt ganz besonders für die Charakterisierung einer Trennsäule und des als stationäre Phase benutzten Materials, dessen Selektivität die Trennung eines Gemisches beeinflußt. Für eine solche Trennung ist neben dem Dampfdruckverhältnis der Komponenten insbesondere die unterschiedliche Wechselwirkung mit der stationären Phase entscheidend. Eine sinnvolle Charakterisierung der *Trennwirkung einer stätionären Phase* ist also nur durch Angabe der Größe dieser Wechselwirkungen möglich. Ein quantitatives Maß für die gegenseitige Beeinflussung von gelöster Substanz und stationärer Phase bieten die Aktivitätskoeffizienten. Aus ihnen und dem Dampfdruckverhältnis läßt sich nach Herington[2] das Retentionsverhältnis zweier Komponenten näherungsweise errechnen.

Zur Beschreibung der *Leistung einer Trennsäule* bei quantitativen Untersuchungen reicht das Retentionsverhältnis nicht aus. Vielmehr muß auch das Ausmaß der gegenseitigen Überlappung der Zonen berücksichtigt werden.

Wir haben in der vorliegenden Arbeit unter Verwendung eines handelsüblichen Gerätes für eine Reihe von aromatischen Kohlenwasserstoffen die gaschromatographischen Retentionsverhältnisse mit fünf verschiedenen stationären Phasen bei drei Arbeitstemperaturen gemessen und die Ergebnisse mit Hilfe der Heringtonschen Beziehung ausgewertet.

Für zwei Substanzgemische wurden darüber hinaus unter verschiedenen Bedingungen die Zonenbreiten gemessen, zu der Differenz der Retentionszeiten ins Verhältnis gesetzt und die damit gewonnenen Zahlen zur Beurteilung der Säulen herangezogen.

2. Arbeitsweise

Methode und Arbeitsweise der Gaschromatographie dürfen als bekannt vorausgesetzt werden. Für unsere Messungen wurde ein handelsüblicher Gaschromatograph (Modell 116, Bodenseewerk Perkin-Elmer u. Co GmbH) in Verbindung mit einem 5 mV-Kompensationsschreiber (Kompensograph, Siemens & Halske) verwendet. Die fünf untersuchten Säulen waren ebenfalls handelsübliche Typen (Bodenseewerk Perkin-Elmer u. Co GmbH). Ihre Bezeichnung und Zusammensetzung ist in Tab. 1 aufgeführt. Als Trägergas wurde ausschließlich Helium benutzt.

Tabelle 1. *Zusammenstellung der verwendeten Trennsäulen*

Typ	stationäre Phase	Trägermaterial	Gew.-% stat. Phase	Säulenlänge m	Stat. Phase je 1 m Säulenlänge g/m
A	n-Decylphthalat	Celite 545, 60—100 mesh	25	2	2
B	Diäthyl-hexyl-sebacat	Celite 545, 60—100 mesh	25	2	2
C	Siliconöl, Dow Corning	Celite 545, 60—100 mesh	25	2	2
G	Fluoren-Pikrinsäure, Additionsverbindung	Celite 545, 60—100 mesh	25	2	2
K	„Carbowax" Polyäthylenglykol, Molgewicht 1500	Celite 545, 60—100 mesh	66,7	2	1,33

Tabelle 2. *Zusammenstellung der untersuchten Substanzen mit ihren Siedetemperaturen*

Substanz	Siedetemperatur °C	Substanz	Siedetemperatur °C
Benzol	80,10	Mesitylen	164,72
Toluol	110,63	o-Äthyltoluol	165,15
Äthylbenzol	136,19	Pseudocumol	169,35
m-Xylol	139,10	Hemellithol	176,08
o-Xylol	144,41	p-Cymol	177,10
Cumol	152,39	o-Cymol	178,15
m-Äthyltoluol	161,31	p-tert. Butyltoluol	192,76
p-Äthyltoluol	161,99	Durol	196,80

Die Messungen wurden mit einer Reihe aromatischer Kohlenwasserstoffe, die mit ihren Siedetemperaturen in Tab. 2 zusammengestellt sind, bei Arbeitstemperaturen zwischen 100 und 150° C durchgeführt. Das Retentionsverhältnis q_i einer

Komponente i zu einem Standard st (o-Xylol) wurde aus der Retentionszeit t_i und der Retentionszeit t_{st} des Standards errechnet.

$$q_i = \frac{t_i}{t_{st}} \quad . \tag{1}$$

Die Dampfdrucke p_i^o bei den einzelnen Arbeitstemperaturen t_A (°C) wurden mit Hilfe der Antoineschen Gleichung

$$\log p_i^o = -\frac{B_i}{C_i + t_A} + A_i \tag{2}$$

aus den drei Konstanten A_i, B_i und C_i ermittelt[1].

3. Diskussion

a) Der Inhalt der Heringtonschen Beziehung

Nach Herington ergibt sich das Retentionsverhältnis q_i zwischen der Komponente i und einem Standard st nach folgender Beziehung:

$$\log q_i \approx \log \frac{p_{st}^o}{p_i^o} + \log \frac{\gamma_{st}^o}{\gamma_i^o} . \tag{3}$$

Hierin bedeuten p_{st}^o, p_i^o die Dampfdrucke der reinen Komponenten st und i bei den angewendeten Temperaturen, γ_{st}^o und γ_i^o die Aktivitätskoeffizienten der Komponenten st und i bei unendlicher Verdünnung in den binären Mischungen der stationären Phase und der Komponente st bzw. i.

Wie wir kürzlich gezeigt haben[3], kann nur bei unpolaren Substanzen ähnlicher Konstitution, für die die Wechselwirkung mit der stationären Phase als annähernd übereinstimmend angenommen werden kann, der zweite Term vernachlässigt werden. In diesen Fällen ist das Retentionsverhältnis q_i dem Dampfdruckverhältnis umgekehrt proportional. Treffen diese Voraussetzungen jedoch nicht mehr zu, so zeigt sich, daß das Retentionsverhältnis vom Aktivitätskoeffizientenverhältnis abhängig ist. Unterschiede zwischen Retentionsverhältnissen, die mit verschiedenen stationären Phasen gemessen wurden, können nur von dem zweiten Term $\left(\log \frac{\gamma_{st}^o}{\gamma_i^o}\right)$ herrühren, da der erste $\left(\log \frac{p_{st}^o}{p_i^o}\right)$ substanzspezifisch und nur von der Temperatur, nicht aber von der stationären Phase abhängig ist. Will man also verschiedene Säulen hinsichtlich ihres Einflusses auf die Trennung desselben Substanzpaares vergleichen, so braucht man nur den zweiten Term der Gl. (3) zu berücksichtigen. Einer unmittelbaren Benutzung dieses Termes steht jedoch im Wege, daß die Heringtonsche Beziehung nur eine Näherung darstellt. Es ist nun zu prüfen, inwieweit diese Näherung durch Einführung physikalisch sinnvoller Ergänzungsglieder verbessert werden kann. Dies ist auch deshalb von Interesse, weil die Aktivitätskoeffizienten experimentell nur schwer zugänglich sind.

Die Benutzung der Heringtonschen Beziehung als Näherungsgleichung ist deshalb notwendig, weil beim gaschromatographischen Arbeiten zwar sehr verdünnte, aber nicht unendlich verdünnte Lösungen der Komponenten in der stationären Phase vorliegen.

Sieht man nun von Gliedern höherer Ordnung ab, so kann man für die Abweichung der realen Lösung von der idealen Verdünnung ein konstantes Korrekturglied einführen. Dies ist um so eher möglich, als immer Bezug auf eine „chemisch ähnliche" Standardprobe genommen wird und dabei ein Teil der Fehler herausfällt.

In ähnlicher Weise sind für die Gasphase die Abweichungen des realen Gasgemisches im idealen Zustand durch ein zweites Korrekturglied zu berücksichtigen.

Hinzu kommt weiter, daß der Ableitung der Heringtonschen Beziehung folgende Voraussetzungen zugrunde liegen, die im allgemeinen bei gaschromatographischen Arbeiten nicht erfüllt sind:

Gleichgewicht zwischen mobiler und stationärer Phase;

vernachlässigbarer Druckabfall;

Partialdruck der gelösten Stoffe so klein, daß die Strömungsgeschwindigkeit davon unabhängig ist;

lineare Isotherme.

Führt man zur Vereinfachung ein:

$$P^{o}_{st,i} = \frac{p_{st}{}^{o}}{p_i{}^{o}}, \qquad \Gamma^{o}_{st,i} = \frac{\gamma_{st}{}^{o}}{\gamma_i{}^{o}} \tag{4}$$

so ist nun die Heringtonsche Beziehung in Form einer Gleichung zu schreiben

$$\log q_i = \log P^{o}_{st,i} + \log \Gamma^{o}_{st,i} + \log (F \cdot G \cdot H). \tag{5}$$

Hierin soll

F die Abweichungen der Gasphase vom idealen Zustand,

G die Abweichungen der flüssigen Phase vom idealen Zustand,

H die Abweichung von den idealen Arbeitsbedingungen, die der Ableitung zugrunde liegen, erfassen.

In Anlehnung an Gl. (4) soll gelten

$$F = \frac{f_{st}}{f_i} \quad G = \frac{g_{st}}{g_i} \quad H = \frac{h_{st}}{h_i}. \tag{6}$$

d. h. die Quotienten sollen wie die Dampfdruckverhältnisse aus den Anteilen beider Partner errechnet werden.

Die Faktoren f, als Fugazitätskoeffizienten bezeichnet, sind nach Gl. (7) definiert.

$$f_i = \frac{p_i{}^{*}}{p_i} \tag{7}$$

$p_i{}^{*}$ Fugazität.

Der Fugazitätskoeffizient f_i^o ist in reinen Gasen aus dem 2. Virialkoeffizienten B_i zu berechnen[4] nach

$$\ln f_i^o = \frac{B_i p_i^o}{RT} \tag{8}$$

p_i^o Sättigungsdruck der Komponente i bei der Temperatur T (°K);
R Gaskonstante.

Mit fallendem Druck nähert sich f_i^0 dem Wert 1.

In Gasgemischen — wie z.B. in den Mischungen einer Komponente mit dem Trägergas — wird der 2. Virialkoeffizient (und damit der Fugazitätskoeffizient) der einzelnen Komponente von der Zusammensetzung der Mischung abhängig. Der mittlere 2. Virialkoeffizient $\bar{B}$ einer 2-Komponentenmischung kann in erster Näherung mit den Virialkoeffizienten B_{11} bzw. B_{22} der Komponenten 1 und 2 ausgedrückt werden:

$$\bar{B} = B_{11}(1 - x) + B_{22}x \tag{9}$$

x Molenbruch.

Setzt man im Falle der Gaschromatographie x gleich dem Molenbruch der Komponente i im Trägergas, so folgt aus Gl. (9), das für $x \to 0$ der mittlere 2. Virialkoeffizient der Mischung gleich dem 2. Virialkoeffizienten B_{11} des Trägergases wird:

$$\lim_{x \to 0} \bar{B} = B_{11} \tag{10}$$

Da der Molenbruch x bei normaler Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases und nicht zu schneller Wanderung der Komponente durch die Säule — abgesehen von dem ersten Säulenabschnitt — sehr klein gehalten werden kann, dürfte der mit dieser Näherung eingeführte Fehler ebenfalls sehr klein sein. Die gleichen Überlegungen gelten für die Mischung Trägergas-Standardkomponente, so daß der Grenzwert des Fugazitätskoeffizientenverhältnisses F mit abnehmenden Molenbrüchen x_i und x_{st} 1 werden muß.

$$\lim_{x \to 0} F = 1 \tag{11}$$

Wird die Näherung nach Gl. (10) wegen zu hoher Konzentration der Komponenten im Trägergas unbefriedigend, so steht einer rechnerischen Berücksichtigung erschwerend im Wege, daß sich die Konzentrationen der Komponenten in der Dampfphase beim Wandern der Zonen durch die Säule ständig ändern.

Die zur Korrektur des Verhaltens in der flüssigen Phase eingeführten Faktoren g_{st} bzw. g_i sind definiert nach

$$\gamma_{st}^{o} = g_{st} \cdot \gamma_{st} \qquad \gamma_i^{o} = g_i \cdot \gamma_i \tag{12}$$

γ^o bzw. γ Aktivitätskoeffizienten einer Komponente in der Mischung mit der stationären Phase bei unendlicher bzw. endlicher Verdünnung.

g_{st} und g_i nähern sich ebenfalls beim Übergang zu unendlicher Verdünnung dem Wert 1. Ob dieser Übergang möglich ist, hängt nicht zuletzt von der durch die Empfindlichkeit des Apparates festgelegten minimalen Aufgabemenge ab. Auch hier ist eine exakte rechnerische Erfassung schwierig, da sich — genauso wie bei der Korrektur in der Dampfphase — die Konzentration in der flüssigen Phase während des Wanderns der Zone durch die Säule fortwährend ändert.

Diese Betrachtungen zeigen, daß die in Gl. (5) eingeführten Korrekturfaktoren nur schwierig (F und G) oder gar nicht (H) zu erfassen sind. Eine direkte Bestimmung des Aktivitätskoeffizientenverhältnisses $\Gamma_{st,i}^{o}$ mit Hilfe der Gaschromatographie ist deshalb im allgemeinen ohne besonderen experimentellen Aufwand nicht möglich. Faßt man aber den 2. und 3. Term der Gl. (5) zusammen, so bleibt die Nützlichkeit dieser Gleichung für die Charakterisierung von stationären Phasen bzw. Trennsäulen erhalten. Es folgt daraus,

$$\log q_i = \log P_{st,i}^{o} + \log Z \tag{13}$$

wobei für Z gilt

$$Z = \Gamma_{st,i}^{o} \cdot F \cdot G \cdot H. \tag{14}$$

Der Grenzwert für unendlich kleine Konzentrationen ist

$$\lim Z = \Gamma_{st,i}^{o} \cdot H. \tag{15}$$

Erst bei idealen apparativen Bedingungen ergibt sich schließlich

$$\lim Z = \lim \frac{q}{P_{st,i}^{o}} = \Gamma_{st,i}^{o} \,. \tag{16}$$

Es muß bei jeder Meßreihe geprüft werden, inwieweit die Gln. (14), (15) oder (16) zutreffen. Immer wird jedoch der Quotient aus Retentionsverhältnis q_i und Dampfdruckverhältnis $P_{st,i}^{o}$ eine — unter den gewählten Arbeitsbedingungen — charakteristische Größe für die benutzte Trennsäule und damit für die darin enthaltene stationäre Phase sein.

b) Der Trennabstand

Die Aussagen, die die Heringtonsche Beziehung gestattet, beziehen sich nur auf die Retentionszeiten der Zonenmaxima. Für die Trennung zweier Substanzen erwartet man eine um so vollständigere Auflösung

der Zonen, je mehr sich die Retentionszeiten unterscheiden, d. h. je größer $|(q-1)|$ oder $|\log q|$ ist.

Die Charakterisierung einer Auftrennung oder auch der benutzten Trennsäule ist ohne Angaben über die Zonenform unvollständig. Diese Angaben sind notwendig, um bei quantitativen Analysen die Überlappung der Komponenten für verschiedene Arbeitsbedingungen oder Trennsäulen abschätzen zu können. Als erste Kennzeichnung der Zonenform wird häufig die Halbwertsbreite Δt_h (Breite der Zone bei halber Maximalhöhe) benutzt. Sie erlaubt jedoch — ebenso wie ihr auf die Retentionszeit bezogener Wert $\Delta t_h/t$, die relative Halbwertsbreite, — keine eindeutige Beurteilung der Trennleistung einer Säule. Besser eignet sich hierfür der Quotient aus der Differenz der Retentionszeiten t_2 bzw. t_1 und der Halbwertsbreite Δt_h einer Zone $(t_2 - t_1)/\Delta t_h$, den man als „Trennabstand" bezeichnen kann.

Bereits RÖCK[5] wies darauf hin, daß es bei Annahme einer Glockenkurvenform (Gauß-Kurve) der Zone möglich ist, aus den relativen Zonenbreiten zweier Komponenten die Überschneidung der Zonen zu berechnen. Als Maß hierfür benutzte RÖCK die Höhe des Schnittpunktes der ungestörten Kurven, angegeben als Bruchteil n der maximalen Höhe h_{max}:

$$h_n = n \cdot h_{max} \,. \tag{17}$$

Da es für den Vergleich zwischen gemessenen und berechneten Werten zweckmäßig ist, den Zeitpunkt der Beobachtung zwischen den Zonen exakt anzugeben und da eine Beschränkung auf gleiche Zonenhöhen die Brauchbarkeit der Rechnung einengen kann, wählten wir zur Ermittlung der Überlappung einen anderen Weg. Als Voraussetzungen gelten eine genügend lange Säule und eine nicht zu geringe Retentionszeit der Komponenten.

Gibt man — wieder unter Annahme einer Gauß-Form der Zonen — die Höhe des Signals (bei der Untersuchung einer Mischung zweier Substanzen) in der Mitte des Zeitintervalls zwischen den beiden Maxima als Summe der Einzelsignale an, so gilt

$$h_m = h_1 + h_2 = n_1 \cdot h_{max,1} + n_2 \cdot h_{max,2} \,. \tag{18}$$

(Im Falle gleicher Maximalhöhen stimmt die Zonenhöhe zur Zeit $t_m = \frac{t_1 + t_2}{2}$ nahezu mit der Minimalhöhe zwischen den Zonen überein. Bei verschiedenen Maximalhöhen wird der berechnete bzw. gemessene Wert zur Zeit t_m mehr oder weniger größer sein als die Minimalhöhe. Man kann diesen Umstand in Kauf nehmen, da die Abweichungen klein bleiben. Außerdem erhält man auf diese Weise sehr einfache Gleichungen).

Rechnet man die Einzelkonzentrationen aus der zugehörigen Gauß-Funktion[5]

$$c_1 = c_{\max,1} \cdot e^{-\frac{(\Delta x)^2}{4 \cdot D_{eff} \cdot t}} * \tag{19}$$

zur Zeit t_m aus und bezieht diese auf die maximale Konzentration jeder Komponente zur Zeit des Austritts des Zonenmaximums (t_1 bzw. t_2) so erhält man

$$n_1 = \sqrt{\frac{2}{t_2/t_1 + 1}} \cdot 4 - \frac{1}{t_2/t_1 + 1} \left(\frac{t_2 - t_1}{\Delta t_{h,1}}\right)^2 \tag{20}$$

$$n_2 = \sqrt{\frac{2}{t_1/t_2 + 1}} \cdot 4 - \frac{1}{t_1/t_2 + 1} \left(\frac{t_2 - t_1}{\Delta t_{h,2}}\right)^2 \tag{21}$$

t_1 bzw. t_2 Retentionszeit der Komponente 1 bzw. 2.
$\Delta t_{h,1}$ bzw. $\Delta t_{h,2}$ Halbwertsbreite der Komponente 1 bzw. 2.

Die Gleichungen enthalten nur Größen, die in einfacher Weise aus dem Chromatogramm entnommen werden können. Bezieht man schließlich die zur Zeit t_m gemessene Höhe h_m auf die maximale Zonenhöhe $h_{\max,1}$ der Komponente 1, so ergibt sich

$$n_m = \frac{h_m}{h_{\max,1}} = n_1 + n_2 \frac{h_{\max,2}}{h_{\max,1}}. \tag{22}$$

Für die praktische Anwendung der Gln. (20) und (21) kann man sich in guter Näherung mit einer einfacheren Form begnügen. Da Berechnungen der Zahl n_m nur für ein begrenztes Intervall des Retentionsverhältnisses — etwa $0{,}5 < (t_2/t_1) < 1{,}5$ — von Interesse sind, können jeweils die ersten Faktoren der Gln. (20) und (21) — $\sqrt{\frac{2}{t_2/t_1 + 1}}$ u. ä. — vernachlässigt werden, da ihr Wert in der Nähe von 1 liegt ($\pm$ 0,15).

Nach dem Logarithmieren erhält man nun

$$\log n_1 \approx -\frac{0{,}60}{t_2/t_1 + 1} \left(\frac{t_2 - t_1}{\Delta t_{h,1}}\right)^2. \tag{23}$$

$$\log n_2 \approx -\frac{0{,}60}{t_1/t_2 + 1} \left(\frac{t_2 - t_1}{\Delta t_{h,2}}\right)^2. \tag{24}$$

Der Gang von n_1 mit dem Trennabstand geht für verschiedene Retentionsverhältnisse aus Abb. 1 hervor. Die entsprechenden Werte für n_2 liest man nach Vertauschen der Indices ab.

* Hierin bedeuten D_{eff} Diffusionskoeffizient (cm²/sec); Δx geometrischer Abstand (cm) eines Meßpunktes vom Zonenmaximum zur Zeit t. Im betrachteten Falle ist Δx gleich dem Abstand des Maximums vom Säulenende zur Zeit t_m.

Die Berechnung von n_m aus den für die Trennung eines bestimmten Substanzpaares gemessenen Werten liefert einen einfachen und vollständigen Wert zur Charakterisierung der Trennleistung einer Säule. Es sei darauf hingewiesen, daß die zur Ableitung benutzten Voraussetzungen in der Praxis nicht immer vollständig erfüllt sind (siehe Ableitung der Heringtonschen Beziehung). Ferner gelingt es bei der Verwendung von Wärmeleitfähigkeitsmeßzellen — insbesondere Thermistoren — wegen der erforderlichen Substanzmengen nicht bei allen Arbeitstemperaturen symmetrische Gauß-Kurven zu erhalten.

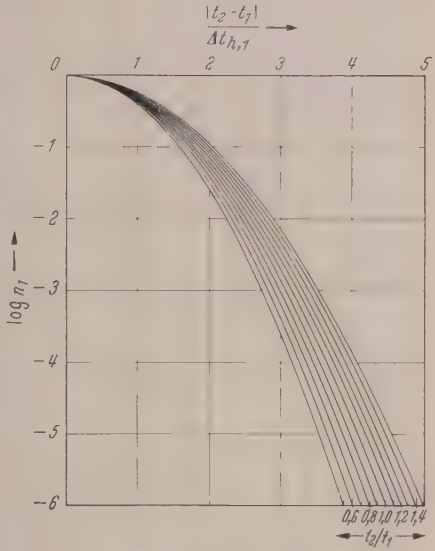


Abb. 1. log n_1 als Funktion des Trennabstandes $\frac{(t_2 - t_1)}{\Delta t_{h,1}}$ für Retentionsverhältnisse von 0,5—1,5

4. Meßergebnisse

a) Retentionsverhältnisse

Die mit den untersuchten Kohlenwasserstoffen in den Trennsäulen *A*, *B*, *C*, *G* und *K* (vgl. Tab. 1, S. 240) bei verschiedenen Arbeitstemperaturen gemessenen Retentionsverhältnisse q_i, die Dampfdruckverhältnisse p_{st}^o/p_i^o und die berechneten *Z*-Werte sind in den Tab. 3, 4 und 5 zusammengestellt.

Um eine bessere Übersicht zu vermitteln, sind für die Arbeitstemperaturen 100 und 130°C die Logarithmen der Retentionsverhältnisse q_i als Funktion der Logarithmen der Dampfdruckverhältnisse p_{st}^o/p_i^o in zwei Diagrammen — vgl. hierzu die Abb. 2 und 3 — aufgezeichnet. Den Nutzen einer solchen Darstellung haben wir bereits früher[3] diskutiert.

Nach Gl. (13) kann durch den jeweiligen Meßpunkt eine Gerade mit der Neigung +1 gezogen werden. Der dabei auf der Ordinate angezeigte Achsenabschnitt ist identisch mit log *Z*. Ebenso kann dieser Achsenabschnitt als lotrechter Abstand des Meßpunktes von der Nullpunktsgeraden gleicher Neigung abgelesen werden.

Zur Beurteilung der Ergebnisse ist für den Zusammenhang zwischen der Größe von *Z* und der Trennwirkung bei zwei Komponenten folgendes zu beachten: Die Trennung ist um so besser, je größer $|\log q|$ ist. Für den Fall, daß $P \cdot Z > 1$ ist, wächst $|\log q|$ stetig mit *Z* (1. Quadrant in

Tabelle 3. *Dampfdruckverhältnis p_{st}^o/p_i^o, Retentionsverhältnis q_i und Z [nach Gl. (14)] für die Säulen A, B, C, G und K.* Arbeitstemperatur: 100°C. Standard: o-Xylol

Substanz	p_{st}^o/p_i^o	Säule *A*		Säule *B*		Säule *C*		Säule *G*		Säule *K*	
		q_i	Z	q_i	Z	q_i	Z	q_i	Z	q_i	Z
Benzol	0,147	0,191	1,30					0,200	1,36		
Toluol	0,357	0,399	1,12	0,404	1,13	0,467	1,31	0,380	1,06	0,497	1,39
Äthylbenzol	0,773	0,750	0,970	0,768	0,994	0,830	1,07	0,576	0,745	0,749	0,969
m-Xylol	0,850	0,829	0,975	0,843	0,992	0,861	1,01	0,762	0,896	0,798	0,939
o-Xylol	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
Cumol	1,28	1,12	0,875								
m-Äthyltoluol	1,73	1,51	0,873	1,56	0,902	1,54	0,890			1,22	0,705
p-Äthyltoluol	1,75	1,51	0,863	1,56	0,891	1,54	0,880			1,22	0,697
Mesitylen	1,97	1,70	0,863	1,79	0,909	1,60	0,812	1,28	0,650	1,35	0,685
o-Äthytoluol	1,95	1,75	0,897	1,77	0,908	1,69	0,867			1,46	0,749
Pseudocumol	2,25	2,01	0,893	2,09	0,929	1,86	0,827	1,57	0,698	1,66	0,738
Hemellithol	2,80	2,61	0,932	2,64	0,943	2,34	0,836			2,58	0,921
p-Cymol	2,79	2,26	0,810	2,37	0,849	2,26	0,810	2,07	0,742		
o-Cymol	2,91					2,45	0,842				
p-tert. Butyltoluol	4,95	3,56	0,719								
Durol	5,84	4,77	0,817								

Tabelle 4. *Dampfdruckverhältnis $p_{st}°/p_i°$, Retentionsverhältnis q_i und Z [nach Gl.(14)], für die Säulen A, B, C und K.*

Arbeitstemperatur: 130° C, Standard: o-Xylol

Substanz	$p_{st}°/p_i°$	Säule *A*		Säule *B*		Säule *C*		Säule *K*	
		q_i	Z	q_i	Z	q_i	Z	q_i	Z
Benzol . . .	0,180			0,255	1,42	0,348	1,93	0,438	2,43
Toluol . . .	0,400	0,463	1,16	0,463	1,16	0,542	1,36	0,591	1,48
Äthylbenzol .	0,796	0,781	0,981	0,786	0,987	0,854	1,07	0,795	0,999
m-Xylol . .	0,863	0,844	0,978	0,858	0,994	0,879	1,02	0,833	0,965
o-Xylol . . .	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
Cumol . . .	1,25	1,09	0,872						
m-Äthyltoluol	1,62	1,41	0,870	1,46	0,901	1,42	0,877	1,16	0,716
p-Äthyltoluol	1,64	1,41	0,860	1,46	0,890	1,42	0,866	1,16	0,707
Mesitylen . .	1,80	1,57	0,872	1,62	0,900	1,45	0,806	1,25	0,694
o-Äthyltoluol	1,81	1,60	0,884	1,63	0,901	1,54	0,851	1,34	0,740
Pseudocumol	2,05	1,84	0,897	1,85	0,902	1,66	0,810	1,46	0,712
Hemellithol .	2,49	2,33	0,936	2,33	0,936	2,07	0,831	2,20	0,884
p-Cymol . .	2,51	2,02	0,805	2,10	0,837	1,94	0,773		
o-Cymol . .	2,60	2,16	0,831			2,09	0,804		
p-tert. Butyl-toluol. . .	4,10	2,93	0,715	3,10	0,756	2,78	0,678	1,83	0,446
Durol. . . .	4,72	3,80	0,805	3,95	0,836	3,18	0,674	2,63	0,557

Tabelle 5. *Dampfdruckverhältnis $p_{st}°/p_i°$, Retentionsverhältnis q und Z [nach Gl. (14)] für die Säulen A, B und C*

Arbeitstemperatur: 150° C. Standard: o-Xylol

Substanz	$p_{st}°/p_i°$	Säule *A*		Säule *B*		Säule *C*	
		q_i	Z	q_i	Z	q_i	Z
Benzol	0,202						
Toluol	0,426	0,513	1,20	0,509	1,19	0,597	1,40
Äthylbenzol . .	0,810	0,802	0,990	0,806	0,995	0,872	1,08
m-Xylol	0,871	0,858	0,985	0,869	0,998	0,894	1,03
o-Xylol	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
Cumol	1,23	1,07	0,870				
m-Äthyltoluol .	1,56	1,35	0,865	1,38	0,885	1,35	0,865
p-Äthyltoluol . .	1,59	1,35	0,849	1,38	0,868	1,35	0,849
Mesitylen . . .	1,72	1,47	0,855	1,51	0,878	1,37	0,797
o-Äthyltoluol . .	1,73	1,51	0,873	1,54	0,890	1,46	0,844
Pseudocumol . .	1,94	1,70	0,876	1,73	0,892	1,55	0,799
Hemellithol . .	2,33	2,15	0,923	2,15	0,923	1,89	0,811
p-Cymol	2,37	1,84	0,776	1,91	0,806	1,76	0,743
o-Cymol	2,44	1,98	0,811			1,90	0,779
p-tert. Butyl-toluol	3,70	2,58	0,697				
Durol	4,19	3,27	0,780				

dem Koordinatennetz der Abb. 2 und 3). Bei $P \cdot Z < 1$ nimmt $|\log q|$ jedoch mit abnehmendem Z zu (3. Quadrant).

Der Vorteil des doppellogarithmischen Netzes in den Diagrammen besteht darin, daß aus den Abbildungen nicht nur die Leistungsfähigkeit der Säulen bezüglich der Trennungen vom o-Xylol abgelesen werden kann, sondern daß dies für jede beliebige Zweikomponentenmischung möglich ist. Das gesuchte Z ergibt sich als Differenz der lotrechten Abstände der Meßpunkte von der Nullpunktsgeraden (siehe hierzu Tab. 6).

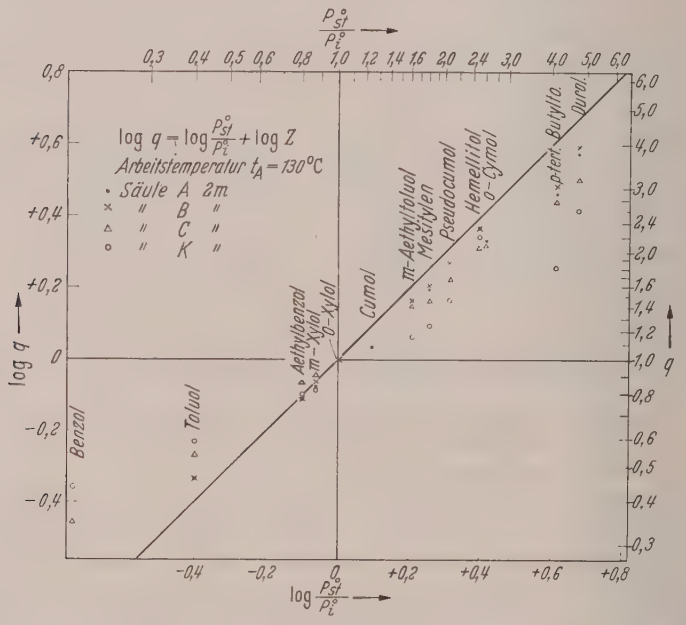


Abb. 2. $\log q$ als Funktion von $\log \frac{p_{st}^o}{p_i^o}$ nach Gl. (13) für aromatische Kohlenwasserstoffe und die Säulen *A*, *B*, *C* und *K* bei 130° C

Soll nur die Trennung von wenigen Substanzpaaren diskutiert werden und liegen Messungen bei mehreren Temperaturen vor, so kann man mit Vorteil ein anderes Diagramm verwenden. Durch eine Umwandlung der Gl. (13) erhält man:

$$\log q_i/p_{st}^o = -\log p_i^o + \log Z. \tag{25}$$

Trägt man $\log q_i/p_{st}^o$ als Funktion von $\log p_i^o$ auf, so muß sich — unter gleichzeitiger Bestätigung der Gültigkeit der Heringtonschen Beziehung — eine Gerade der Neigung -1 ergeben, deren Achsenabschnitt $\log Z$ ist. Selbstverständlich gilt dies nur, wenn die Temperaturabhängigkeit des Aktivitätskoeffizienten*verhältnisses* vernachlässigbar klein ist, was jedoch für „chemisch ähnliche" Substanzen hinreichend genau

erfüllt sein dürfte. Abb. 4 zeigt ein solches Diagramm für Meßergebnisse mit verschiedenen Substanzen in den Säulen *A* und *K* bei verschiedenen Temperaturen.

Die Ergebnisse lassen sich — wenn man zunächst nur das Retentionsverhältnis betrachtet — folgendermaßen beschreiben: Die Säulen *A* und *B* unterscheiden sich in ihrer Trennwirkung wenig voneinander. Die

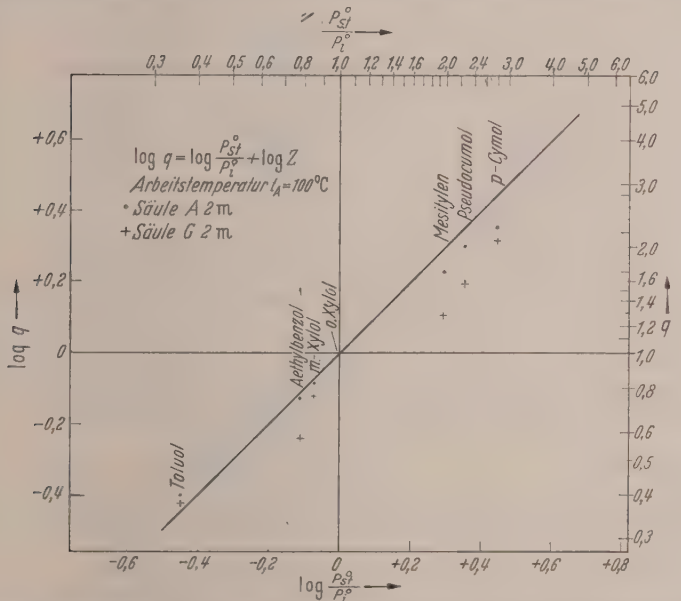


Abb. 3. log q als Funktion von log $\frac{p_{st}^{\circ}}{p_i^{\circ}}$ nach Gl. (13) für aromatische Kohlenwasserstoffe und die Säulen *A* und *G* bei 100° C

Tabelle 6

Vergleich der Retentionsverhältnisse q einiger Aromaten in den Säulen G und A

Arbeitstemperatur 100° C

Substanz	Retentionsverhältnisse q_i					
	Säule *G*			Säule *A*		
o-Xylol . . .	**1,00**	0,781	0,637	**1,00**	0,588	0,498
Mesitylen . . .	1,28	**1,00**	0,815	1,70	**1,00**	0,846
Pseudocumol .	1,57	1,23	**1,00**	2,01	1,18	**1,00**
p-Cymol . . .	2,07	1,62	1,32	2,26	1,33	1,12

Z-Werte liegen in der gleichen Größenordnung. Kleinere ($q_i > 1$) bzw. größere ($q_i < 1$) *Z*-Werte ergeben sich mit einigen Ausnahmen für die Säulen *C*, *G* und *K*, so daß diese Säulen schlechtere Trennungen zwischen

den einzelnen Komponenten und dem als Standard gewählten o-Xylol liefern. Die Mischungen Äthylbenzol/o-Xylol und m-/o-Xylol lassen sich ausgezeichnet in der Säule G trennen. Bei $q_i < 1$ ist auch $Z < 1$, was einer Verbesserung des Trenneffektes durch die Wechselwirkung mit der stationären Phase über die durch das Dampfdruckverhältnis vorgeschriebene Trennung hinaus entspricht. Obwohl in Säule G Mesitylen und

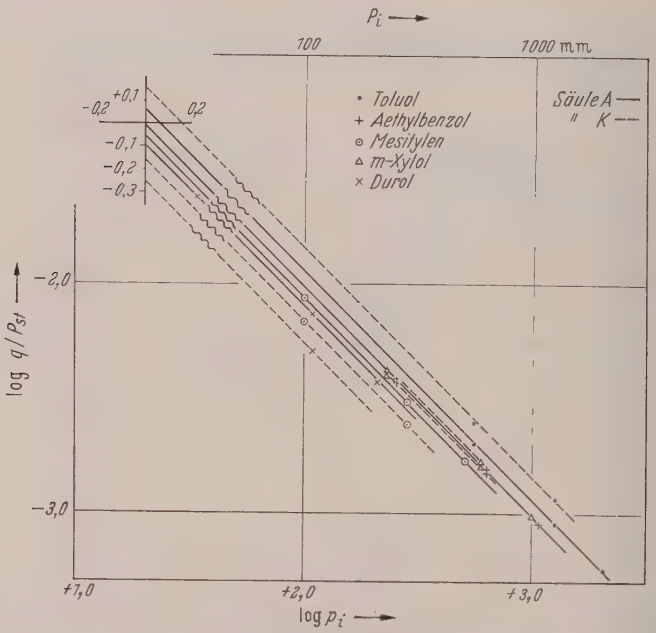


Abb. 4. log q/p_{st^0} als Funktion von log p_i nach Gl. (23) für aromatische Kohlenwasserstoffe und die Säulen A und K bei verschiedenen Arbeitstemperaturen

p-Cymol wesentlich schlechter von o-Xylol getrennt werden als z.B. in Säule A, ist die Trennung Mesitylen/p-Cymol in Säule G wesentlich besser als in der anderen Säule. Einzelheiten zeigt hierzu Tab. 6. Die „besondere Selektivität" der Säule G für Aromaten läßt sich also mit Z in Zahlen ausdrücken.

b) Zonenbreiten

Tab. 7 zeigt eine Zusammenstellung der Retentionsverhältnisse q, der relativen Halbwertsbreiten $\Delta t_h/t$, des Trennabstandes $(t_2 - t_1)/\Delta t_h$ und der für die Überlappung zweier Zonen charakteristischen Zahlen n_1, n_2 und n_m für die Trennung von m-/o-Xylol und Äthylbenzol/o-Xylol unter Verwendung der Säulentypen A, B, C, G und K bei 110° und 130°C. Die

Tabelle 7. *Retentionsverhältnis q, relative Halbwertsbreite $\Delta t_h/t$, Trennabstand $(t_2 - t_1)/\Delta t_h$, sowie n_1, n_2 und n_m [Gln. (22), (23) und (24)]*

Substanzpaar	Säule	t_A °C	q	$\Delta t_h/t$ %	$(t_2-t_1)/\Delta t_h$	n_1	n_2	n_m berechnet	n_m gemessen
m-Xylol	*A*	110	0,832	5,5	3,63	$3 \cdot 10^{-4}$		$7 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-3}$
o-Xylol				5,3	3,15		$6 \cdot 10^{-4}$		
m-Xylol	*G*	110	0,769	10,8	2,78	$9 \cdot 10^{-3}$		$3 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$
o-Xylol				10,3	2,24		$20 \cdot 10^{-3}$		
m-Xylol	*A*	130	0,845	5,6	3,32	$1 \cdot 10^{-3}$		$2 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-3}$
o-Xylol				5,3	2,91		$2 \cdot 10^{-3}$		
m-Xylol	*B*	130	0,855	5,9	2,88	$5 \cdot 10^{-3}$		$1 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$
o-Xylol				5,7	2,56		$8 \cdot 10^{-3}$		
m-Xylol	*C*	130	0,879	5,8	2,34	$3 \cdot 10^{-2}$		$5 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-2}$
o-Xylol				5,3	2,26		$2 \cdot 10^{-2}$		
m-Xylol	*K*	130	0,833	6,6	3,04	$3 \cdot 10^{-3}$		$1 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$
o-Xylol				5,9	2,84		$2 \cdot 10^{-3}$		
Äthylbenzol	*A*	110	0,756	5,6	5,80	$2 \cdot 10^{-9}$		$7 \cdot 10^{-8}$	
o-Xylol				5,4	4,53		$9 \cdot 10^{-8}$		
Äthylbenzol	*B*	110	0,767	5,8	5,24	$7 \cdot 10^{-8}$		$1 \cdot 10^{-6}$	
o-Xylol				5,7	4,12		$2 \cdot 10^{-6}$		
Äthylbenzol	*C*	110	0,834	5,5	3,59	$3 \cdot 10^{-4}$		$7 \cdot 10^{-4}$	
o-Xylol				5,2	3,17		$5 \cdot 10^{-4}$		
Äthylbenzol	*G*	110	0,588	10,3	6,82	$4 \cdot 10^{-11}$		$4 \cdot 10^{-7}$	
o-Xylol				10,2	4,04		$6 \cdot 10^{-7}$		
Äthylbenzol	*K*	110	0,762	7,0	4,47	$6 \cdot 10^{-6}$		$2 \cdot 10^{-5}$	
o-Xylol				6,2	3,81		$1 \cdot 10^{-5}$		
Äthylbenzol	*A*	130	0,778	5,5	5,21	$7 \cdot 10^{-8}$		$1 \cdot 10^{-6}$	
o-Xylol				5,4	4,14		$2 \cdot 10^{-6}$		
Äthylbenzol	*B*	130	0,786	5,8	4,67	$2 \cdot 10^{-6}$		$1 \cdot 10^{-5}$	
o-Xylol				5,6	3,77		$2 \cdot 10^{-5}$		
Äthylbenzol	*C*	130	0,849	5,6	3,18	$2 \cdot 10^{-3}$		$4 \cdot 10^{-3}$	
o-Xylol				5,3	2,85		$2 \cdot 10^{-3}$		
Äthylbenzol	*K*	130	0,794	6,4	4,04	$4 \cdot 10^{-5}$		$1 \cdot 10^{-4}$	
o-Xylol				6,0	3,44		$1 \cdot 10^{-4}$		

aus 82 Messungen berechnete relative Standardabweichung des Trennabstandes beträgt 0,017.

Die mit Hilfe der Gln. (22), (23) und (24) berechneten Werte von n_m zeigen für die Trennung eines Substanzpaares bei einer Arbeitstemperatur in verschiedenen Säulentypen erhebliche Unterschiede. So zeigt sich, daß die Säule *A* bei 110° C m- o-Xylol trotz des schlechteren Retentionsverhältnisses q infolge des größeren Trennabstandes $(t_2 - t_1) \perp t_h$ besser trennt als die Säule *G* unter diesen Bedingungen. Dasselbe gilt mit den gleichen Argumenten für die Trennung von m- o-Xylol in den Säulen *A* und *K* bei 130° C. Die Reihenfolge der Säulentypen nach abnehmender Trennleistung ist unter diesen Arbeitsbedingungen *A*, *K*, *B*, *C*. Berücksichtigt man, daß für die experimentelle Ermittlung von n_m verhältnismäßig kleine Strecken gemessen werden müssen, so ist in allen Fällen die Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Werten gut.

Für die Trennung des Substanzpaares Äthylbenzol/o-Xylol finden sich ähnliche Ergebnisse. Die experimentell gefundenen Werte wurden nicht aufgeführt, da sie sehr klein waren und nicht ohne erheblichen Aufwand genau genug gemessen werden konnten. Infolge des kleineren Retentionsverhältnisses treten größere Differenzierungen zwischen den Säulentypen auf. Auch hier fällt die Säule *A* mit ihrer guten Trennleistung auf. Die Reihenfolge der Säulentypen nach abnehmender Trennleistung ergibt sich für 110 und 130° C zu *A*, *B*, *K*, *C*.

Betrachtet man die Trennung eines Substanzpaares in der gleichen Säule bei verschiedenen Temperaturen, so ist n_m — in Übereinstimmung mit der Erfahrung — für die niedere Temperatur stets kleiner, die Trennung also günstiger.

Ein Überblick zeigt, daß n_m am besten zur Charakterisierung der Trennleistung einer Säule bei quantitativen Analysen geeignet ist. Weder das Retentionsverhältnis noch die relative Halbwertsbreite erlauben ähnlich sichere Beurteilungen. Wie die Gln. (23) und (24) zeigen, hängt n in erster Linie vom Trennabstand $(t_2 - t_1) \perp t_h$ ab, da das Retentionsverhältnis im allgemeinen auf ein kleines Intervall beschränkt ist. So ist also das Quadrat des Trennabstandes bereits eine erste Näherung zur Beurteilung der Trennleistung. Bei Vergleichen zwischen zwei Säulen, die wesentlich verschiedene Retentionsverhältnisse ergeben, ist diese Näherung unzureichend, und man muß die Berechnungen nach den Gln. (23) und (24) ausführen. Daß n_m gelegentlich sehr kleine Werte annimmt, die bei der praktischen Analyse eine vollständige Trennung ergeben, ändert nichts an der Bedeutung dieser kleinen Werte für den Vergleich untereinander. Bezieht man n_m für den Fall extremer Konzentrationsverhältnisse (Spurenanalyse) auf die Zonenhöhe der Spurenkomponente, so kann es merkliche Werte annehmen, auch wenn bei gleichen Zonenhöhen beider Komponenten ein „gutes" n_m errechnet wird.

Zusammenfassung

Es wird eine Methode zur Kennzeichnung der *Trennwirkung* der für gaschromatographische Trennungen benutzten *stationären Phasen* beschrieben. Der Quotient aus Retentionsverhältnis und Dampfdruckverhältnis liefert eine Größe, die ein Maß für die Wechselwirkung zwischen den Komponenten und der stationären Phase, also dem Aktivitätskoeffizientenverhältnis ist. Die Bedeutung von Ergänzungsgliedern für die Heringtonsche Beziehung wird unter Berücksichtigung der Komponentenkonzentrationen im Trägergas diskutiert.

Für quantitative Trennungen genügt die Angabe der Retentionsverhältnisse nicht, da dann das Ausmaß der Überlappung der beiden Zonen von Interesse ist[4]. Unter der Voraussetzung, daß die Zonen die Form einer Gauß-Kurve haben, wird eine Berechnung dieser Überlappung zur Zeit t_m zwischen den Zonen aus den Trennabständen $(t_2 - t_1)/\Delta t_h$ und dem Retentionsverhältnis q angegeben. Die Höhe des Signals zu diesem Zeitpunkt wird zu der Maximalhöhe einer Zone ins Verhältnis gesetzt. Die so errechnete Zahl n_m gestattet eine vollständige und sichere Beurteilung der *Trennwirkung einer Säule*. Die Berechnungen werden durch Messungen mit 16 aromatischen Kohlenwasserstoffen in 5 verschiedenen Trennsäulen bei 100°, 130° und 150°C belegt.

Literatur

[1] Dreisbach, R. R.: Physical Properties of Chemical Compounds. Amer. chem. Soc., Washington, 1955. — [2] Herington, E. F. G.: Vapour Phase Chromatography. Butterworths Sci. Publ. London 1957, S. 5. — [3] Jentzsch, D., u. G. Bergmann: diese Z. **165**, 401 (1959). — [4] Vgl. z. B. Kortüm, G., u. H. Buchholz-Meisenheimer: Die Theorie der Destillation und Extraktion von Flüssigkeiten. Berlin: Springer-Verlag, 1952, S. 62ff. — [5] Röck, H.: Chemie-Ing.-Techn. **28**, 489 (1956); vgl. diese Z. **156**, 36 (1957); Ausgewählte moderne Trennverfahren. Verlag Steinkopff, Darmstadt 1957; S. 72ff.

Dr. D. Jentzsch, Bodenseewerk Perkin-Elmer u. Co. GmbH., Überlingen See und Dr. G. Bergmann, Inst. für Spektrochemie u. angew. Spektroskopie, Dortmund-Aplerbeck, Marsbruchstr. 186, Bau I

Aus den Chemischen Werken Hüls A.G., Untersuchungslaboratorium

Zur „Polarität" von stationären Phasen in der Gaschromatographie

Von

L. Rohrschneider

Mit 4 Textabbildungen

(Eingegangen am 28. April 1959)

Zur gaschromatographischen Analyse der niederen Kohlenwasserstoffe wird in der Praxis eine Anzahl stationärer Phasen verwandt, die wohl alle mit gewissen Mängeln behaftet sind. Gibt es doch keine Säule, die unter brauchbaren Bedingungen die Butene und Pentane einwandfrei trennt. Ziel dieser Arbeit ist es, einen Überblick über die vorhandenen stationären Flüssigkeiten zu erhalten. Gleichzeitig haben wir uns bemüht, eine stationäre Phase oder eine Säulenkombination zu finden, mit der die gasförmigen Olefine und Paraffine getrennt werden können.

Vergleich der Trennwirkung

Um Vergleiche zwischen den einzelnen Säulenfüllungen ziehen zu können, haben wir uns von einigen für diese Trennungen üblichen stationären Flüssigkeiten 10 m-Säulen hergestellt und unter gleichen Bedingungen die Trennwirkung erprobt.

Als Gaschromatographen benutzten wir ein handelsübliches Perkin-Elmer-Fraktometer 116 mit Hartmann & Braun-Schreiber. Die verwendeten Spiralsäulen waren aus Glas mit einem inneren Durchmesser von ~4 mm und einem mittleren Krümmungsradius von 3 cm. Die stationäre Phase bestand aus extrahiertem Sterchamol, das zu 25 Gew.-% mit der zu untersuchenden Flüssigkeit imprägniert war. Die Säulentemperatur betrug 30 °C. Die Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases Wasserstoff wurde so eingestellt, daß eine möglichst gute Trennung erzielt wurde. Als Testmischung verwendeten wir eine Gasprobe, die Luft, Methan, Äthan, Äthylen, Acetylen, Propan, n- und iso-Butan, die vier Butene, Propen sowie n- und iso-Pentan enthielt.

Aus den Chromatogrammen errechneten wir die relativen Retentionszeiten bezogen auf n-Butan. Dieses Gas wurde als Bezugssubstanz gewählt, weil sein Peak bei fast allen Säulen allein und in der Mitte des Chromatogramms erscheint. Als Retentionszeit wurde die Zeit zwischen der Aufzeichnung der Spitze des Luftpeaks und der Zackenspitze des jeweiligen Gases angenommen.

Dieses Verhältnis der „reduzierten Retentionszeiten" entspricht dem Verhältnis der „korrigierten Retentionsvolumina" und dem Verhältnis der Verteilungskoeffizienten:

$$q = \frac{t_1^0}{t_2^0} = \frac{V_1^0}{V_2^0} = \frac{K_1}{K_2}$$

(Siehe hierzu Ambrose, Keulemans u. Purnell[1].)

Ein Vergleich der Chromatogramme und Retentionszeiten zeigt, daß mit steigender relativer Retentionszeit des Butadiens die gewünschte Trennung von 1- und iso-Buten besser wird. Im gleichen Sinne steigen die relativen Retentionszeiten der Olefine, während die Werte für die Paraffine sich nur wenig ändern. Wir haben daraufhin eine Anzahl geeignet erscheinender, hochsiedender Flüssigkeiten unter den oben angegebenen Bedingungen als stationäre Flüssigkeiten geprüft.

Die ermittelten Retentionsspektren, das sind die auf einer Geraden aufgetragenen Logarithmen der reduzierten Retentionsverhältnisse für eine stationäre Flüssigkeit, wurden in Abb. 1 nach dem Logarithmus des Retentionsverhältnisses von Butadien zu n-Butan angeordnet. Auf der linken Seite befindet sich das Retentionsspektrum von β,β'-Oxydipropionitril, rechts das von Squalan. Die beiden Punkte für Butadien wurden durch eine Gerade verbunden und alle übrigen Retentionsspektren so in das Diagramm eingeordnet, daß der Wert für Butadien auf der vorgegebenen Geraden liegt. Es zeigt sich, daß dann auch die Zeiten der anderen Paraffine und Olefine in guter Näherung auf Geraden oder leicht gekrümmten Kurven liegen. Selbst verschiedenartige chemische Substanzen fügen sich gut in dieses Schema zwischen Oxydipropionitril und Squalan ein. Die stärkere Streuung der Punkte für Äthan und Äthylen beruht zum Teil auf der größeren Meßungenauigkeit der sehr kleinen Retentionszeiten.

Aus Abb. 1 ist folgendes zu entnehmen: Mit steigendem Retentionsverhältnis für Butadien erhöhen sich auch die relativen Retentionsvolumina der anderen Olefine, während die Paraffine weniger fest gehalten werden. Da Doppelbindungen leichter polarisierbar sind als die Einfachbindungen, läßt sich dieses Verhalten aus den polaren Wechselwirkungsenergien zwischen Flüssigkeit und gelöstem Gas erklären. Wir haben deshalb diese Anordnung als „Polarität der stationären Phase bei 30° C" bezeichnet.

Der Anstieg der Kurven, die die Logarithmen der Retentionsverhältnisse der einzelnen Gase verbinden, sollte dann von der Polarität dieser Gase im Lösungsmittel abhängig sein. Den größten Anstieg weisen danach Butadien und Äthylen auf, es folgen Propen und die Butene.

Die Trennung der Paraffine ist nahezu unabhängig vom Säulenmaterial, sie vermindert sich etwas mit steigender Polarität. Spezifische Effekte oder besondere Selektivitäten einzelner Flüssigkeiten, wie eine bevorzugte Trennung von normal- oder iso-Paraffinen sind nicht erkennbar. Genauso wenig tritt eine bevorzugte Trennung von Molekülen mit Dipolmoment von solchen ohne Dipol auf. So ist der Anstieg von cis-2-Buten, das keinen Dipol hat, ein wenig größer als der für 1- und iso-Buten, deren Dipolmomente 0,3 bzw. 0,49 Debye betragen.

Acetylen dagegen fügt sich nicht in diese Reihe der Polaritäten.

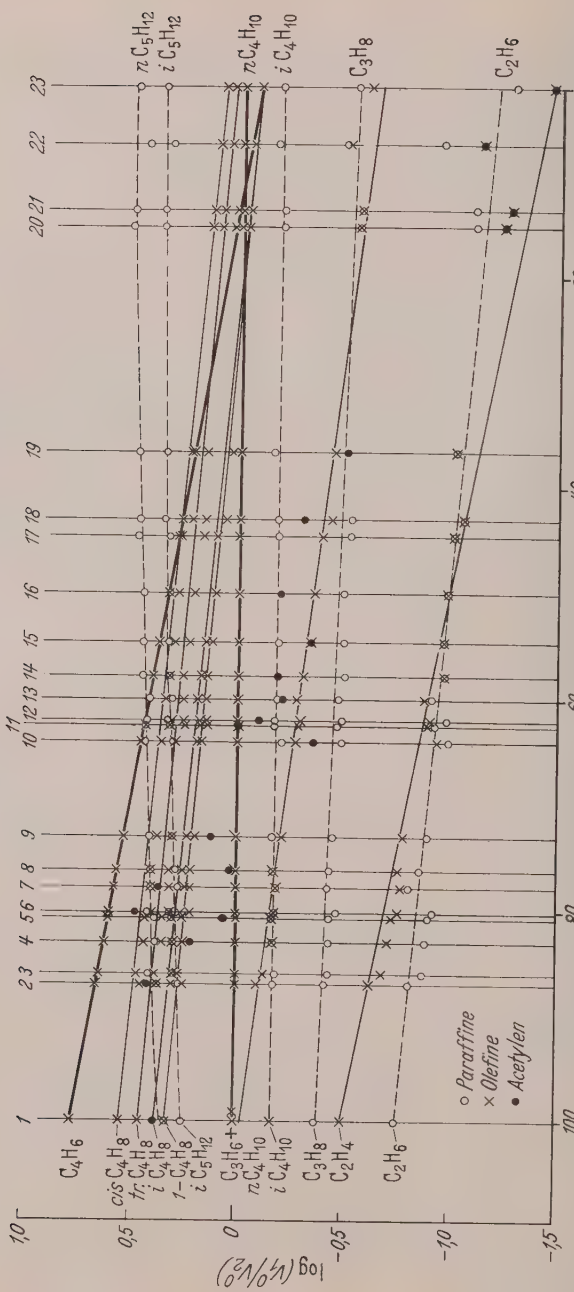


Abb. 1. Retentionsspektren der untersuchten stationären Flüssigkeiten nach der Polarität geordnet

Zwischenmolekulare Kräfte

In ihrer grundlegenden Arbeit über die Selektivität stationärer Flüssigkeiten in der Gaschromatographie haben KEULEMANS, KWANTES u. ZAAL[2] 1955 den Einfluß der zwischenmolekularen Kräfte zur Deutung des Retentionsverhaltens diskutiert. Von den in dieser Arbeit geschilderten Möglichkeiten, den Orientierungskräften Dipol-Dipol, den

Tabelle. *Die stationären Flüssigkeiten mit ihrer Polarität und relativem Verteilungskoeffizienten für n-Butan*

Substanz	Nr. in Abb. 1	Polarität	$\frac{V_R}{V_G} - 1$	Substanz	Nr. in Abb. 1	Polarität	$\frac{V_R}{V_G} - 1$
Oxydipropionitril	1	100	0,47	Propylenglykolsulfit	13	60	1,9
N(-Methyl, -acetyl) β-aminopropionitril	2	87	0,73	Epoxypropylmorpholin . .	14	56	2,3
N-Formylmorpholin . .	3	86	0,74	1,3-Butylenglykolsulfit . .	15	54	2,5
Propylenglykolcarbonat . . .	4	83	0,85	N-β-Hydroxypropylmorpholin	16	50	3,3
Cyanessigsäureäthylester . .	5	80	1,19	Dibenzyläther .	17	44	3,0
Dimethylformamid	6	80	2,18	Dibutylformamid . .	18	43	5,5
Polyäthylenglykol 600 . .	7	78	0,72	LA 7	19	36	3,4
Glykolsulfit . .	8	76	0,84	TC	20	14	9,0
Acetonylaceton	9	73	2,07	Cl-C_{18}	21	13	7,4
Benzylcyanid .	10	64	2,0	Siliconöl . . .	22	7	5,5
Diäthylformamid . .	11	62	2,8	Squalan . . .	23	0	7,5
Diäthylcyanamid	12	62	3,4				

Cl-C_{18} = 1 Chlor-octadecan, TC = ein ungesättigter cyclischer Kohlenwasserstoff, LA 7 = Laurylalkohol, 7fach äthoxyliert.

Induktionskräften Dipol-polarisierbare Molekel, den Dispersionskräften zwischen unpolaren Molekülen und der Wasserstoffbrückenbindung können wir zwei für unsere Betrachtungen ausscheiden: Die Orientierungskräfte spielen hier eine untergeordnete Rolle, da Gase mit Dipol sich nur unwesentlich von solchen ohne Dipol unterscheiden. Die Wasserstoffbrückenbindung hat — bis auf eine Möglichkeit beim Acetylen —

gleichfalls keinen Einfluß, da Paraffine und Olefine keine Wasserstoffbrückenbindungen eingehen können. Es bleiben zur Deutung der Polarität die Induktions- und Dispersionskräfte.

Da Squalan am einen Ende der Reihe die Gase nach dem Siedepunkt trennt, wird das Retentionsspektrum des Squalans durch Dispersionskräfte bedingt. Bei der in Abb. 1 gewählten Darstellungsweise nehmen nun mit steigender Polarität der stationären Phase die polaren Kräfte zu, alle Stoffe mit leichter polarisierbarer Doppelbindung werden fester gehalten als die Paraffine. Ob es sich hierbei um wirkliche Induktionskräfte handelt, erscheint fraglich. Da die Induktionskräfte darauf beruhen, daß in der betreffenden Molekel ein elektrisches Dipolmoment induziert wird, sollten Gase mit großer Polarisierbarkeit von stationären Flüssigkeiten hoher Polarität besonders fest gehalten werden. Das ist aber nicht der Fall. Stationäre Flüssigkeiten mit großer Polarität halten nur Gase mit Doppelbindungen fester, während die von Stuart im Landolt-Börnstein[3] angegebenen Polarisierbarkeiten mit der C-Zahl steigen.

Neben der Zunahme der polaren Kräfte ist aber auch eine Abnahme der Dispersionskräfte mit steigender Polarität zu beobachten. In der Tabelle ist die Polarität und das um eins verminderte Verhältnis der wirklichen Retentionszeiten von n-Butan zu Luft angegeben. Die Polarität wurde so ermittelt, daß Squalan gleich 0 und Oxydipropionitril gleich 100 gesetzt wurde und die untersuchten stationären Flüssigkeiten entsprechend dem Logarithmus des relativen Retentionsverhältnisses von Butadien zu n-Butan dazwischen eingeordnet wurden.

Danach ist die Polarität:

$$P = 100 - 100\,\frac{q_1 - q_x}{q_1 - q_2}\,.$$

q = die auf n-Butan bezogenen, vom Luftpeak gemessenen Logarithmen der relativen Retentionszeiten des Butadiens, q_1 auf Oxydipropionitril (0,773), q_2 auf Squalan (−0,080), q_x auf der fraglichen Säule.

Das Verhältnis der wirklichen Retentionszeit von n-Butan (V_R) zu der von Luft (V_G) ist eine Funktion des Verteilungskoeffizienten K:

$$\frac{V_R}{V_G} = 1 + K\,\frac{V_{Fl}}{V_G f}\,.$$

Hier ist f der Korrekturfaktor für den Druckabfall in der Säule, $V_G f$ das Gasvolumen und V_{Fl} das Flüssigkeitsvolumen in der Säule. Formel (2) entsteht durch einfache Umformung aus

$$V_R f = V_G f + K\,V_{Fl}.$$

Mit der vereinfachenden Annahme, daß $\frac{V_{Fl}}{V_G f} = \text{const.}$ ist

$$\frac{V_R}{V_G} - 1 = \text{prop. } K.$$

Diese Formel gibt die Möglichkeit, ein relatives Maß für den Verteilungskoeffizienten bei verschiedenen stationären Phasen zu erhalten, ohne die Strömungsgeschwindigkeit messen zu müssen.

Aus der Tabelle läßt sich entnehmen, daß der Verteilungskoeffizient in der Regel mit steigender Polarität abnimmt. Das gleiche gilt auch für Butadien, für das die Größe $\frac{V_R}{V_G} - 1$ auf Squalan 6,2 und auf Oxydipropionitril 2,5 beträgt. Man muß daraus schließen, daß die Kohäsionskräfte zwischen gelöstem Gas und Lösungsmittel mit steigender Polarität abnehmen.

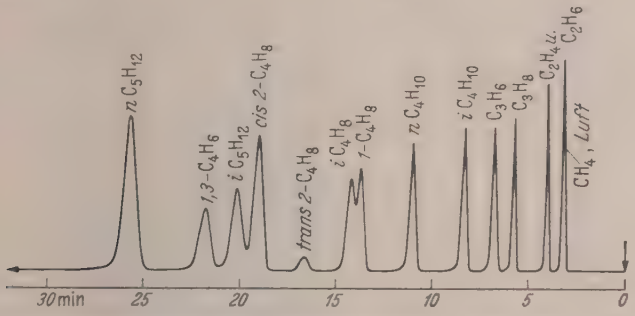


Abb. 2. Trennung einer Testmischung auf 1,3-Butylenglykolsulfit. Säulenlänge: 10 m; Temperatur: 30°C; Trägergas: H_2; Probenvolumen: 1 ml

Wieweit der Gang der Polaritäten stationärer Phasen auch für die Trennung anderer, höher siedender Substanzen gilt, muß das Experiment zeigen.

Kehren wir noch einmal zu Abb. 1 zurück. Eine brauchbare Trennung des untersuchten Gasgemisches erscheint nur bei zwei Polaritäten, 65 und 54 möglich. Alle anderen stationären Phasen sind wegen Überschneidungen einzelner Verbindungslinien nicht ideal. 1,3-Butylenglykolsulfit entspricht mit der Polarität 54 der erwünschten Trennwirkung. Es trennt, wie aus Abb. 2 zu sehen ist, die gasförmigen Paraffine und Olefine bis auf Äthan/Äthylen gut, 1- und iso-Buten allerdings nur unvollkommen.

Säulenkombination

Zur Aufnahme eines Chromatogramms, das der anderen gesuchten Polarität 65 entspricht, haben wir eine Säulenkombination von Diäthylcyanamid und Oxydipropionitril angewandt. Diese Stoffe wurden willkürlich ausgewählt. Das notwendige Säulenverhältnis wurde graphisch ermittelt. Unter der Voraussetzung, daß beide Säulen gleiche Durchmesser haben, die aufgetragenen Volumina stationärer Flüssigkeit

und die freie Gasphase je Säulenlänge gleich und die wirklichen Retentionszeiten proportional zur Säulenlänge sind, ist für jede Säule das Verhältnis der Retentionszeit eines Stoffes zur Retentionszeit für Luft:

$$\frac{t_1}{t_L} = q'_1 \quad \text{und} \quad \frac{t_2}{t_L} = q'_2.$$

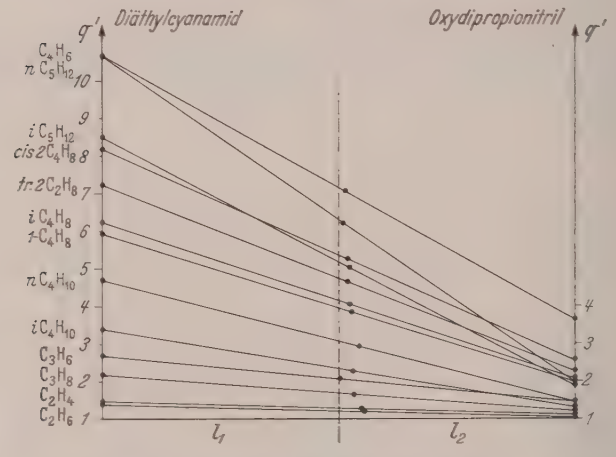


Abb. 3. Bestimmung der Trenneigenschaften einer Säulenkombination

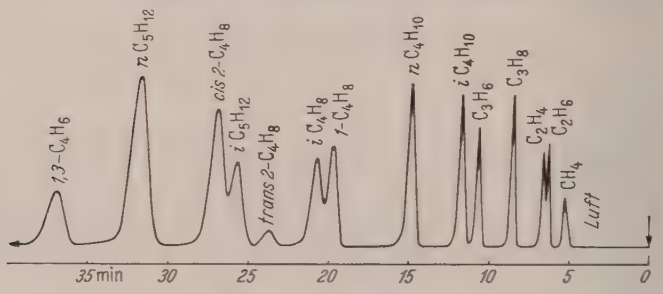


Abb. 4. Trennung einer Testmischung auf Säulenkombination 1 : 1 Oxydipropionitril — Diäthylcyanamid. Säulenlänge: 10 m; Temperatur: 30° C; Trägergas: H_2; Probenvolumen: 1 ml

Sind die Längen der kombinierten Säulen l_1 und l_2, so ist, wenn für beide Säulen $t_L = a \cdot l_1$, das Retentionsverhältnis:

$$q'_{12} = \frac{q'_1 l_1 + q'_2 l_2}{l_1 + l_2}.$$

Damit setzt sich das Retentionsverhältnis der Kombinationssäule aus den mit den jeweiligen Längen multiplizierten Retentionsverhältnissen der Einzelsäulen zusammen. Dabei müssen die Retentionsverhältnisse

auf die Zeit für Luft bezogen werden. Diese Voraussage der Eigenschaften von Kombinationssäulen ist nur eine Näherung, da der Einfluß des Druckabfalls in der Säule nicht berücksichtigt wird.

In Abb. 3 sind auf zwei Parallelen die relativen Retentionszeiten der untersuchten Gase auf Oxydipropionitril und Diäthylcyanamid — von der Propenzugabe gerechnet und auf die Zeit für Luft bezogen — aufgetragen und die Zeiten gleicher Stoffe miteinander verbunden. Die für eine Kombinationssäule günstigste Trennung liegt bei der eingezeichneten Senkrechten. Diese teilt die Grundlinie im Verhältnis 1:1, das für die Längen der einzelnen Säulen maßgebend ist. Die eingezeichneten Punkte entsprechen den experimentell gefundenen relativen Retentionszeiten der Kombinationssäule aus 5 m Diäthylcyanamid und 5 m Oxydipropionitril.

In Abb. 4 ist das Chromatogramm der verwendeten Testmischung auf der Kombinationssäule bei 30°C abgebildet. Sämtliche Stoffe werden aufgetrennt, nur Acetylen fällt mit n-Butan zusammen.

Zusammenfassung

23 verschiedene für die Analyse der gasförmigen Kohlenwasserstoffe geeignete stationäre Phasen lassen sich in eine Reihe steigender Polarität ordnen. Nur bei zwei Polaritäten ist eine befriedigende Trennung aller gasförmigen Paraffine und Olefine zu erwarten. 1,3-Butylenglykolsulfit entspricht der einen, eine Kombination von 5 m Diäthylcyanamid und 5 m Oxydipropionitril der anderen. Die Eigenschaften von Kombinationssäulen lassen sich mit Hilfe geines raphischen Verfahrens näherungsweise voraussagen.

Literatur

[1] Ambrose, D., A. I. M. Keulemans u. J. H. Purnell: Analyt. Chemistry **30**, 1582 (1958). — [2] Keulemans, A. I. M., A. Kwantes u. P. Zaal: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **13**, 357 (1955); vgl. diese Z. **152**, 216 (1956). — [3] Landolt-Börnstein: (1951), Band I, 3. Teil, S. 509.

Dr. L. Rohrschneider,
in Fa. Chemische Werke Hüls A.G., Marl, Kreis Recklinghausen/Westfalen

Aus dem Laboratorium der Siemens & Halske AG.

Bedingungen zur Erzielung hoher Meßgenauigkeit bei der chromatographischen Gasanalyse

Von

H. Oster

Mit 2 Textabbildungen

(Eingegangen am 23. April 1959)

Bei der Durchführung einer gaschromatographischen Analyse beeinflussen zahlreiche Effekte die Meßgenauigkeit der quantitativen Analyse. Es soll untersucht werden, welche Fehler zu erwarten sind und wo sie innerhalb der Apparatur auftreten.

Nicht betrachtet werden sollen die Effekte, die durch Altern der Säulen entstehen, sei es, daß sich der Gehalt an flüssiger, stationärer Phase verändert oder der Packungszustand anders wird. Es gibt Einflüsse, die an der Säule auftreten und den Trenneffekt beeinflussen und solche, die der benutzten Apparatur eigentümlich sind und im wesentlichen durch die Dosierung und durch die Detektoreigenschaften hervorgerufen werden.

Zunächst muß festgestellt werden, was man unter Meßgenauigkeit versteht.

Die Definition ist stark abhängig von dem Arbeits- bzw. Auswerteverfahren der Chromatogramme. Wir können diese in etwa drei verschiedene Rubriken einordnen:

1. Normierungsverfahren. 2. Vergleichsverfahren. 3. Absolutverfahren.

Beim *Normierungsverfahren* werden nur die Mengenverhältnisse der einzelnen Komponenten zueinander bestimmt. Die Komponenten werden dann so normiert, daß ihre Summe 100% ergibt. Dieses Verfahren ist am wenigsten anfällig gegenüber langzeitigen Störungen. Sprechen die Komponenten in gleicher Weise auf diese an, so wird das Endergebnis nicht beeinflußt. Nur unterschiedliche Reaktionen der einzelnen Komponenten führen zu Fehlern. Als entscheidende Nachteile sind aufzuführen: Das Chromatogramm muß stets vollständig aufgenommen werden und auch in die Komponenten auftrennbar sein, damit die einzelnen Komponenten und damit auch die Summe gefunden werden kann. Für verwickelt zusammengesetzte Proben scheidet dieses Verfahren fast immer aus, außerdem fehlt bei Routineanalysen die sehr erwünschte Kontrolle über die Komponentensumme.

Beim *Vergleichsverfahren* wird jeweils vor, nach oder auch während des Chromatogramms ein Eichnormal mitchromatographiert. Wenn man die Mengenverhältnisse der Komponenten ermittelt hat, einschließlich

des Eichnormals, kann man mit Hilfe dieses Eichnormals die wahren Mengen jeder anderen Komponente bestimmen. Auch dieses Verfahren eliminiert wie bei dem zuerst genannten Verfahren die Fehler der Umwelteinflüsse weitgehend. Dieses Verfahren besitzt die Vorteile des Normierungsverfahrens, jedoch nicht dessen Nachteile, d. h. die Komponenten müssen nicht unbedingt alle voneinander getrennt sein. Man kann auch das Gesamtproblem in mehrere einzelne Probleme zerlegen, d. h. mit verschiedenen Säulen nacheinander die einzelnen Komponenten bestimmen. Nachteilig an diesem Verfahren ist der große Zeitaufwand durch die Eichchromatogramme. Bei Gasgemischen kann man nicht mit genügender Genauigkeit den internen Standard einführen.

Die kleinste Analysenzeit läßt sich nach dem *Absolutverfahren* erreichen. Die Apparatur wird für eine Vielzahl von Analysen einmal geeicht. Die Bedingungen werden dann so konstant gehalten, daß der Eichzustand erhalten bleibt. Man ist dann in der Lage, unmittelbar aus der Peakhöhe bzw. Peakfläche unter Benutzung des einmal ermittelten Eichfaktors sofort die in der Probesubstanz vorhandene Komponentenmenge anzugeben. War die Gesamtmenge der dosierten Probe genügend genau bekannt, so kann man unmittelbar nach Erscheinen der Komponente im Chromatogramm seine Konzentration angeben. Dies kann bei einer Produktionsanlage oft von entscheidendem Vorteil sein.

Die Meßgenauigkeit soll nun durch den Komponentenfehler und den Komponentensummenfehler charakterisiert werden. Als Komponentenfehler soll der Fehler definiert werden, der der Bestimmung der Konzentration einer Komponente anhaftet. Der Komponentensummenfehler soll angeben, inwieweit die Addition der Einzelkomponenten von der tatsächlich eingesetzten Menge (100%) abweicht.

Sehr nützlich ist folgende Überlegung zur Abschätzung der erreichbaren Genauigkeit der Komponentensumme. Die Komponentenfehler sind der Natur nach Endwertfehler. Rechnet man nach dem Gaußschen Fehlerfortpflanzungsgesetz den Komponentensummenfehler aus, so kann er im günstigsten Fall gleich, sonst nur größer als der Komponentenfehler sein.

Ist $S = K_1 + K_2 + \ldots K_n$

und sind $m_1, m_2 \ldots m_n$ die mittleren Komponentenfehler, so wird M_s der mittlere Komponentensummenfehler

$$M_s = \pm \sqrt{\left(m_1 \frac{\partial S}{\partial K_1}\right)^2 + \ldots \left(m_n \frac{\partial S}{\partial K_n}\right)^2}$$

$$= \pm \sqrt{m_1^2 + \ldots m_n^2}$$

sind $m_1 = m_2 = \ldots m_n = m$; dann ist

M_s · m | n .

Nehmen wir folgendes Beispiel: Meßbereichsendwert für die Komponenten 40%, Komponentenfehler 1,0% v. E. Bei 3 Komponenten ergibt sich ein Fehler von 0,7%. Bei 10 Komponenten ein Fehler von 1,26%.

In der Praxis kommt jedoch vorteilhaft zur Geltung, daß ein gewisser Anteil der Komponentenfehler statistisch verteilt ist. Hierdurch wird der Summenfehler kleiner, und kann auch einen geringeren Wert als die Komponentenfehler annehmen.

Einen starken Einfluß auf die erreichbare Meßgenauigkeit hat die Entscheidung, ob nach Peakfläche oder Peakhöhe ausgewertet wird. Die Peakhöhenauswertung ist besonders einfach und schnell durchführbar. Vorteilhaft ist, daß auch dann noch quantitativ ausgewertet werden kann, wenn die Peaks nicht vollständig getrennt im Chromatogramm erscheinen. Es ist nur notwendig, daß zur Zeit des Peakmaximums keine nennenswerten Mengen anderer Komponenten mehr vorhanden sind. Die maximale Konzentration der Komponenten im Trägergas am Säulenende ist abhängig von der Bandenverbreiterung. Diese Verbreiterung ist proportional der Wurzel aus der Retentionszeit. Man kann daher zu jeder Bandenhöhe bei hinreichend konstanter theoretischer Bodenhöhe die Bandenfläche angeben. Zieht man nicht die Einzeleichung für jede Komponente vor, so kann man den Höheneichfaktor berechnen, wenn der Flächeneichfaktor bekannt ist.

Die Auswertung nach der Peakfläche ist sehr zeitraubend und für Hilfspersonal schwierig. Die Komponenten müssen sehr gut voneinander getrennt sein, was meist zu einer Verlängerung der Analysenzeit führt. Vorteilhaft ist jedoch, daß sich leicht die Summe von wenig voneinander getrennten Komponenten ermitteln läßt. Bei geringen Ansprüchen an Genauigkeit ermöglicht sie die Direktauswertung über einen Flächeneichfaktor, den man dann als konstant annimmt. Auch bei der Flächenauswertung muß für genaue Analysen zu jeder Substanz der zugehörige Flächeneichfaktor in derselben Weise wie der Höcheneichfaktor bestimmt werden. Die Streuung der Flächeneichfaktoren ist geringer als die der Höheneichfaktoren.

Verhalten der Peakfläche und Peakhöhe gegenüber Änderungen der Trägergasgeschwindigkeit

Betrachtet man die ideale Chromatographie, so müßte die Peakfläche invariant gegenüber Änderungen der Trägergasgeschwindigkeit sein, sofern man die Fläche ermittelt aus $\int K \cdot dv$ (K = Konzentration, v = zugehöriges, aus der Säule ausgetretenes Gasvolumen). Eine solche Anordnung wäre z. B. realisierbar durch einen Konzentrationsschreiber, dessen Papiertransport durch eine Gasuhr angetrieben wird. Dies ist jedoch technisch kaum durchführbar, vielmehr ist der Papierablauf zeitproportional, man bildet also $\int K \cdot dt$. Änderungen der Trägergasgeschwindigkeit machen sich also in der Peakfläche umgekehrt proportional mit der Trägergasgeschwindigkeit bemerkbar.

Anders sieht es bei der Betrachtung der Peakhöhe aus. Bei der idealen Chromatographie sollte die Konzentration am Peakmaximum unabhängig von der Trägergasgeschwindigkeit sein. Im realen Fall kommen jedoch die zeitabhängigen Faktoren der Diffusion und des endlichen Masseüberganges zwischen Gasphase und flüssiger Phase hinzu. Bei kleinen wie bei großen Trägergasgeschwindigkeiten tritt entsprechend der van Deemter-Gleichung eine Bandenverbreiterung auf und damit eine Erniedrigung der maximalen Peakkonzentration. Experimentell bekommt

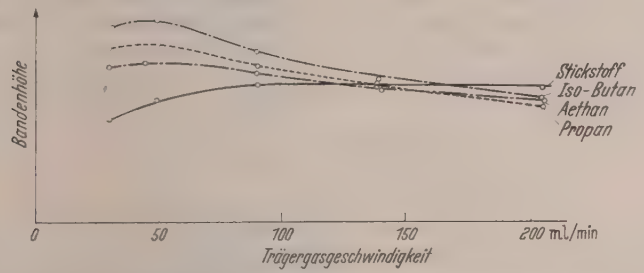


Abb. 1. Abhängigkeit der Bandenhöhe von der Trägergasgeschwindigkeit

man Kurven über die Abhängigkeit der Peakhöhe von der Trägergasgeschwindigkeit, die ein deutliches Maximum und an dieser Stelle eine Unabhängigkeit der Peakhöhe von der Trägergasgeschwindigkeit zeigen (vgl. Abb. 1). Bei höherer Geschwindigkeit ergibt sich bei der benutzten Säule eine Abhängigkeit von 0,4% Höhenänderung für 1,0% Durchflußänderung. Chromatographiert man beim dargestellten Maximum, so stellt die Peakhöhe ein noch zuverlässigeres Maß dar als die Peakfläche.

Vom theoretischen Standpunkt ist die Kurve des Luftpeaks interessant. Da in diesem Falle die Luft nicht in der stationären Phase in Lösung geht, tritt auch keine Bandenverbreiterung durch Nichteinstellung des Gleichgewichtes ein (3. Glied der van Deemter-Gleichung). Man sieht recht deutlich, bis zu welchen Strömungsgeschwindigkeiten die Banden durch axiale molekulare Diffusion verbreitert werden.

Die Maxima bei den anderen Gasen entstehen also durch Überlagerung der axialen molekularen Diffusion und der Nichteinstellung des Gleichgewichtes mit der stationären Phase.

Temperatur

Der Einfluß der Temperatur ist schwer erfaßbar. Die Temperaturabhängigkeit wird am zweckmäßigsten experimentell bestimmt. Man erhält für die Abhängigkeit der Bandenhöhe Werte von etwa 1—2% je °C, während man für die Bandenfläche etwa 2—0,5%/°C erhält. Eine Thermostatentemperatur von ± 0,5° C garantiert also eine Genauigkeit

von 1%. Es ist interessant zu wissen, daß die Peakhöhen bei kurzen Retentionszeiten eine kleinere Temperaturabhängigkeit zeigen als die Flächen, während es bei großen Retentionszeiten umgekehrt ist. Auch dieses Verhalten legt es nahe, nur bei kurzen Retentionszeiten zu arbeiten und das Gesamtproblem in mehrere einzelne aufzuteilen.

Eigenschaften der Apparatur

Um ein rationelles Arbeiten einer Apparatur für Routineanalysen zu erhalten, muß man sich des Auswerteverfahrens der Absoluteichung bedienen. Die Apparatur muß alle Nebenbedingungen hinreichend konstant halten, damit der Eichzustand erhalten bleibt. Die Aufgabe ist es also, folgende wichtigen Geräteteile in einem eichfähigen Zustand zu verwenden:

1. Dosiersystem,
2. Detektor mit Zubehör,
3. Durchflußmesser,
4. Thermostatthermometer.

Für die Dosierung der Probe werden verschiedene Verfahren benutzt. Da die Betrachtung sich hier auf gasförmige Proben beschränkt, entfällt die Behandlung der Verwendung von Injektionsspritzen. Zwei Verfahren kommen in Betracht. Gemeinsam ist, daß ein Rohrstück von einigen Millilitern zunächst mit einem Gas gefüllt und anschließend in den Trägergasstrom eingeführt wird. Beim sogenannten Probenhahn wird das Probengas in das Rohrstück eingespült. Da bei diesem Verfahren gegen die Atmosphäre ausgespült wird, machen sich deren Schwankungen in vollem Umfang bemerkbar (Fehler $\pm 2\%$). Verwendet man dagegen vakuumdichte Hähne — bei den sogenannten Probenhähnen ist das meist nicht der Fall — so kann man das Probengefäß evakuieren und nun zusammen mit einem Quecksilbermanometer die Probenmenge, die man in das Vakuum einströmen läßt, exakt aus Druck × Volumen bestimmen. Diese Methode arbeitet außerordentlich genau und zuverlässig und hat den Vorteil, daß sich das Gas aus normalen Gasmäusen heraus verarbeiten läßt, ohne eine Sperrflüssigkeit verwenden zu müssen.

Besondere Beachtung muß man der Wahl des Detektors widmen. Er soll einfach, robust und empfindlich sein. Besonderen Wert muß man auf die Eichfähigkeit der gesamten zum Detektor gehörigen Apparatur legen. Die Empfindlichkeit soll möglichst hoch sein, um mit geringen Substanzmengen auskommen zu können, jedoch muß sie auch nutzbar sein, d. h. das Verhältnis von Nutzspannung zu Störspannung muß günstig liegen. Man hat sich viel Mühe gegeben mit der Suche nach geeigneten Detektoren. Man erreicht zum Teil erstaunliche Empfindlichkeit, die sich jedoch bei genauer Untersuchung als nicht mehr so überzeugend herausstellt, wenn man die nutzbare Empfindlichkeit betrachtet. Allen diesen

Bemühungen zum Trotz erweist sich die Wärmeleitfähigkeitskammer, insbesondere die mit Hitzdrähten, als für die analytische Praxis am geeignetsten. Es soll nicht in Abrede gestellt werden, daß für besondere

Tabelle 1. *Fehlereinflüsse der Wärmeleitfähigkeitskammer mit Platinhitzdrähten*

Brückenspeisestrom	500 Milliamp.	600 Milliamp.
Empfindlichkeit für etwa 1% N_2 in H_2	4,4 mV	9 mV
Empfindlichkeitsabhängigkeit		
von dem Brückenstrom $\Delta I \triangleq 0{,}5\%$	2,2% v. S.	1,5% v. S.
von der Temperatur bei 20° C	$-0{,}2\%$ v. S./10° C	0,0% v. S.
zwischen 20—220°C	$-0{,}01\%$ v. S./10° C	
Nullpunktsabhängigkeit		
von dem Brückenstrom $\Delta I \triangleq 0{,}5\%$	0,005 mV	0,009 mV
von der Temperatur	$<0{,}05$ mV/10° C	
von der Strömung zwischen 100... 125 ml/min	0,04 mV	

Probleme Spezialdetektoren am Platze sind, insbesondere dann, wenn noch selektive Eigenschaften ausgenützt werden sollen.

Vor allem die große Einfachheit der Apparatur fällt stark ins Gewicht. Es sind keine störanfälligen Nebengeräte notwendig, lediglich eine Stromversorgung mit den notwendigen Widerständen zur Stromeinstellung und Nullpunktkorrektur. Arbeitet man ohne Batterie, so genügt ein röhrenloses Netzgerät. Voraussetzung hierfür ist allerdings eine nur geringe Beeinflußbarkeit des Meßergebnisses vom Brückenspeisestrom her. Gerade diese Eigenschaften zeigen Hitzdrahtkammern, während die Thermistorzellen aus prinzipiellen Gründen heraus wegen ihres hohen Temperaturkoeffizienten eine um das Mehrfache

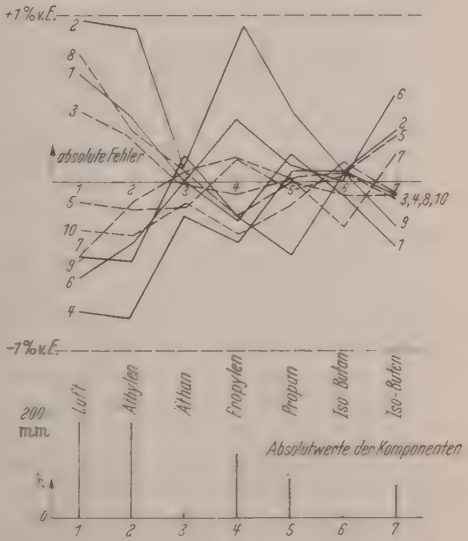


Abb. 2. Streuung der 10 Testchromatogramme mit zugehörigen Bandenhöhen

größere Abhängigkeit der Empfindlichkeit gegenüber den Drahtkammern zeigen. Platindrähte, insbesondere dann, wenn sie einen Glasüberzug tragen, haben keine Wechselwirkung mit dem umgebenden Gas und

behalten dadurch mit größter Sicherheit ihren Eichzustand. Dieses Verhalten kann man über Jahre hinaus nachweisen. Auch für die allgemeine Gasanalyse haben sich andere Kammern bisher noch nicht eingeführt.

Die für die hier durchgeführten Versuche benutzte Kammer besitzt 4 Hitzdrähte, wobei die vom Meßgas bespülten Kammern direkt durchströmt werden (Tab. 1). Die Kammer arbeitet daher zeitunabhängig, d. h. sie besitzt keine eigene Zeitfunktion. Wichtig ist noch die relativ kleine Abhängigkeit der Empfindlichkeit vom Brückenstrom, sie ergibt bei einer Stromeinstellung auf $\pm$ 0,25% eine reproduzierbare Empfindlichkeit von $\pm$ 1%. Besonders klein ist auch der Temperatureinfluß auf den Nullpunkt wie auch auf die Empfindlichkeit.

Tabelle 2. *Analysenwerte der 10 Test-Gaschromatogramme*

Nr.	Luft	Äthylen	Äthan	Propylen	Propan	iso-Butan	iso-Buten	Summe	Fehler der Summe (%)
1	Torr:							Torr:	
	63,35	67,40	4,74	65,21	43,94	4,01	51,51		
	%							300,16	0,53
	21,10	22,45	1,58	21,72	14,64	1,34	17,60		
2	63,58	67,85	4,84	66,80	44,80	4,25	53,18	305,30	1,80
	20,82	22,23	1,59	21,88	14,68	1,39	17,48		
3	63,10	67,36	4,72	65,41	44,23	4,23	52,20	301,25	0,41
	20,96	22,37	1,57	21,72	14,68	1,40	17,34		
4	62,10	66,32	4,59	65,05	44,40	4,20	52,20	298,86	0,38
	20,78	22,18	1,54	21,77	14,86	1,41	17,64		
5	62,66	66,90	4,63	65,75	44,13	4,22	53,05	301,34	0,45
	20,79	22,20	1,54	21,82	14,64	1,40	17,61		
6	62,33	66,74	4,76	66,07	44,35	4,07	53,49	301,81	0,60
	20,67	22,12	1,58	21,91	14,70	1,35	17,73		
7	62,40	66,95	4,81	65,75	44,23	3,54	52,75	300,43	0,14
	20,78	22,28	1,60	21,89	14,73	1,18	17,56		
8	63,42	67,32	4,82	65,28	44,19	3,92	51,68	300,63	0,21
	21,10	22,40	1,60	21,72	14,70	1,30	17,19		
9	62,40	66,65	4,95	65,28	43,61	4,27	51,75	298,91	0,36
	20,88	22,30	1,66	21,85	14,59	1,43	17,32		
10	62,55	66,77	4,64	65,14	44,02	4,31	52,20	299,63	0,12
	20,87	22,28	1,55	21,74	14,69	1,44	17,42		

Die Peakhöhenabhängigkeit bei Änderung der Trägergasgeschwindigkeit um 2,5% beträgt bei dem gezeigten Diagramm für Isobutan bei 150 ml/min Trägergasgeschwindigkeit 1%. Verwendet man einen Capillarströmungsmesser mit Differenzdruckmanometer, wobei sich die

Meßdrossel mit im Thermostaten befindet, so ist eine Reproduzierbarkeit von etwa 1% für die Trägergasgeschwindigkeit einzuhalten. Fehler der Analyse sind aus dieser Nebenbedingung also nicht zu befürchten. Schwebekörpermesser sind für diese Zwecke zu ungenau. In Abb. 2 ist die Streuung von 10 Analysen dargestellt. Man erkennt, daß sie $\pm 1\%$ v.E. Komponentenfehler nicht überschreiten. Tab. 2 gibt das Ergebnis noch einmal tabellarisch. Interessant ist insbesondere die letzte Spalte. Außer der 2. Analyse liegen alle Komponentensummenfehler $\leqq 0{,}6\%$. Der durchschnittliche Komponentensummenfehler ist für diesen Versuch 0,6%.

Dipl.-Phys. H. Oster, Karlsruhe, Links der Alb 22

Aus dem Drägerwerk, H. und B. Dräger, Lübeck

Dampfförmige Reagentien in der Prüfröhrchentechnik zur Bestimmung organischer Dämpfe und Gase

Von
Karl Grosskopf

Mit 1 Textabbildung

(Eingegangen am 10. April 1959)

Die Prüfröhrchentechnik läßt sich als analytische Methode den chromatographischen Verfahren zuordnen. Hier wie dort werden zur Trennung eines Stoffgemisches aus körnigen Füllkörpern geschichtete Säulen verwendet. Auch in der Prüfröhrchentechnik werden die verschiedenartigsten Füllkörper benutzt, also Stoffe sauren, basischen oder neutralen Charakters, solche mit ausgeprägten Adsorptionseigenschaften, aber auch adsorptions-indifferente Stoffe. Wie bei der Verteilungschromatographie erweist es sich oft als zweckmäßig, die Eigenschaften der Säulen durch flüssige stationäre Phasen, wie etwa durch Paraffinöl, durch Phthalsäureester oder Glykole in gewünschter Weise zu verändern. Eine Besonderheit der Prüfröhrchentechnik liegt allein darin, daß jeweils nur eine bestimmte, nämlich die zu bestimmende Komponente eines Gasgemisches chemisch in einer „Reagensschicht" des Röhrchens fixiert wird, und zwar derart, daß die Sorptionszone durch eine Farbreaktion

sichtbar wird*. Die Länge dieser Zone ist bei gegebener Prüfgasmenge das Maß für die Konzentration. Eine Trennung dieser einen Komponente von anderen Bestandteilen des Gemisches geschieht nur soweit, wie es für ihren spezifischen Nachweis erforderlich ist. Dazu sind „Vorschichten" vorgesehen, die der Reagensschicht vorgeschaltet sind. Je nach dem gegebenen Trennproblem werden Vorschichten gewählt, die das Störende entweder chemisch binden oder adsorbieren. Im letzteren Fall kann die Röhrcheneinheit als elutions-chromatographische Meßanordnung mit nachgeschalteter Farbindicator-Säule angesehen werden.

Es bedarf keiner Betonung, daß für die chemische Fixierung vor allem solche Reaktionen in Betracht kommen, die unter den gegebenen Bedingungen — im allgemeinen Raumtemperatur; begrenzte Prüfgasmengen — quantitativ und schnell verlaufen. Die zu fordernde Reaktionsgeschwindigkeit muß der Kontaktzeit entsprechen, die in der Größenordnung von 10^{-2} sec liegen soll. Die Kontaktzeit selbst ist gegeben durch die Eigenschaften der verwendeten Saugvorrichtung und den Durchströmungswiderstand der Röhrchensäule, der innerhalb bestimmter Grenzen festzulegen ist. Als Reagentien sind also sehr reaktionsfähige Systeme bevorzugt. Diese wiederum sind naturgemäß im allgemeinen wenig stabil. Zudem verlangt die Technik häufig, daß im gleichen Röhrchen, aber in nebeneinander liegenden Schichten, verschiedenartige Reagentien gelagert werden müssen, die sich nicht beeinflussen dürfen. Hier scheint also eine Grenze für die breitere Anwendung der Röhrchentechnik gegeben zu sein.

Die angedeutete Grenze läßt sich überschreiten, wenn sich solche Reagensgemische anwenden lassen, deren eine Komponente als Gas oder Dampf der die Restkomponente tragenden Reagenssäule zugeführt werden kann. Dadurch wird es möglich, sehr reaktionsaktive Reagensgemische erst unmittelbar vor oder während der Prüfung „nascierend" zu erzeugen. Die Technik bleibt dennoch einfach. Die dampfförmige Komponente wird in eine Ampulle eingeschmolzen, die im Prüfröhrchen oberhalb der Reagenssäule angeordnet ist. Unmittelbar vor der Prüfung wird das äußere Röhrchen an einer bezeichneten Stelle so angeknickt, daß die innere Ampulle mit zerbricht. Die beiden Röhrchenteile werden durch einen aufgeschrumpften Schlauch zusammengehalten, so daß sie eine Einheit bleiben. Die aus der Ampulle verdampfende Reagenskomponente mischt sich mit dem Trägergas — im allgemeinen also mit der untersuchten Luft — und gelangt gleichzeitig mit dem Nachzuweisenden auf die Reagenssäule. Das Nachzuweisende reagiert also mit dem frisch erzeugten Farbreagens. Wenn die Sorptionseigenschaften der Reagenssäule richtig abgestimmt sind, so wird das dampfförmige

* Der Begriff „Chemisorption" soll hier vermieden werden, da er in der Chemie der Oberflächen bereits vergeben ist. Man könnte von einer „Fällungschromatographie" sprechen.

Reagens in genügend gleichmäßiger Dosierung und genügend weit über die Länge der Säule getragen. Besonders geeignet sind natürlich solche Reagenssysteme, in denen die Reaktion wenig oder nicht abhängig ist von der Konzentration der Dampfkomponente.

Im folgenden wird die Anwendung solcher Reagentien mit dampfförmiger Komponente an einigen Nachweismethoden für organische Verbindungen gezeigt.

1. Formaldehyd

Diese Reaktion beruht auf der Umkehrung des bekannten Aromaten-Nachweises mit Formaldehyd-Schwefelsäure. Reagensgemische aus konz. Schwefelsäure mit aromatischen Kohlenwasserstoffen sind nicht haltbar. In kurzer Zeit entstehen Sulfonsäuren, die mit Formaldehyd keine Farbreaktion mehr geben. Die Reaktionskomponenten müssen also getrennt werden. Wir haben die Schwefelsäure auf die Trägerschicht des Röhrchens imprägniert. Oberhalb der Trägerschicht ist eine Ampulle angeordnet, die eine feste Lösung eines Xylolisomeren in Paraffin enthält* (vgl. Abb. 1). Unmittelbar vor der Prüfung wird die Ampulle durch Anknicken des Röhrchens zerbrochen. Das Xylol verdampft und gelangt mit der Gasprobe auf die Trägerschicht. Enthält die Probe Formaldehyd, so verfärbt sich die Trägerschicht je nach der Formaldehydmenge zonenweise rot. Die Länge der verfärbten Zone ist ein Maß für die Konzentration und wird direkt in mg/l auf der aufgedruckten Skala abgelesen.

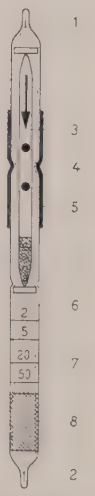


Abb. 1. Prüfröhrchen. *1* und *2* abgeschmolzene Spitzen, *3* Reagensampulle, *4* Bruchstelle, *5* aufgeschrumpfter Schlauch, *6* Reaktionsschicht, *7* Meßskala, *8* Abdeckung

Die Umgebungstemperatur hat im Bereich zwischen 0 und 40 °C keinen Einfluß auf das Meßergebnis. Die Temperaturabhängigkeit des Xylol-Dampfdruckes wirkt sich also nicht aus. Die Empfindlichkeit der Formaldehydreaktion ist zwar abhängig von der Konzentration der verwendeten Schwefelsäure, jedoch wenig abhängig von der Menge Xylol, die als Reagenskomponente verwendet wird. Nur durch einen großen Xylolüberschuß wird die Empfindlichkeit stark herabgesetzt. Dazu müßte aber schon flüssiges Xylol auf die Trägerschicht gelangen. Um dies zu verhindern, verwenden wir als Ampullenfüllung eine feste Lösung von Xylol in Paraffin.

* Es ist bemerkenswert, daß das m-Xylol bei der Reaktion rein rotgefärbte Produkte gibt. Das o-Xylol gibt dagegen schmutzigbraune Farbtöne. Gemische der o- und m-Verbindung führen zu abstufbaren Mischfarben. Dieser Hinweis kann für Reinheitskontrollen nützlich sein.

Der Meßbereich der Formaldehyd-Prüfröhrchen geht von etwa 2—40 ppm, entsprechend 2—50 mg/m³, die Prüfgasmenge beträgt 0,5 l.

2. Tetrachlorkohlenstoff

Die Nachweisreaktion beruht auf der Zersetzung des Tetrachlorkohlenstoffes durch Schwefelsäureanhydrid. Dabei entsteht Phosgen. Die Umsetzung ist bei Raumtemperatur quantitativ. Das Phosgen wird in bekannter Weise in der Anzeigeschicht des Prüfröhrchens gemessen. Als Farbreaktion ist z.B. die durch Phosgen vermittelte Kupplung eines aromatischen Aldehyds mit einem aromatischen Amin geeignet. Die Nachweisreagentien sind jedenfalls organische Stoffe. Diese sind neben Schwefelsäureanhydrid nicht haltbar. Das für die Zersetzung des Tetrachlorkohlenstoffes erforderliche Schwefelsäureanhydrid muß also im Prüfröhrchen vom Phosgenreagens getrennt gelagert werden. Zu diesem Zweck ist oberhalb der Anzeigeschicht wieder eine Ampulle angeordnet; sie enthält eine feinkörnige Trägersubstanz, imprägniert mit Schwefelsäureanhydrid, das beim Zerbrechen der Ampulle verdampft. Die Prüfröhrchen werden genau so gehandhabt wie die oben beschriebenen Röhrchen.

Das Nachweisverfahren ist für Tetrachlorkohlenstoff recht spezifisch wenn man von der möglichen Störung durch Phosgen absieht. Bemerkenswert ist, daß außer Tetrachlorkohlenstoff das Frigen 11 ($CFCl_3$) eine ähnliche Reaktion gibt. Das ist aber eine Ausnahme, da ja die Entstehung des Phosgens bzw. phosgenähnlicher Stoffe an ganz bestimmte Voraussetzungen geknüpft ist.

Der Meßbereich des Tetrachlorkohlenstoff-Prüfröhrchens geht von etwa 10—100 ppm, entsprechend rund 0,063—0,63 mg/l, bei einer Prüfgasmenge von 0,2 l.

3. Methylbromid

Die Reaktion beruht bei diesem Röhrchen auf der Spaltung des Halogenkohlenwasserstoffs durch ein Gemisch aus Permanganat und rauchender Schwefelsäure. Dieses Gemisch ist auf Kieselgel imprägniert. Es ist nur beständig, wenn bestimmte Mengenverhältnisse eingehalten werden*. Das Präparat ist als „Vorschicht" in das Prüfröhrchen eingebaut. Bei der Spaltung des Methylbromids entsteht freies Halogen, das in einer anschließenden Anzeigeschicht in bekannter Weise gemessen wird. Als Halogenreagens kann z. B. o-Tolidin verwendet werden. Die Oxydationsfähigkeit des beschriebenen Reagensgemisches reicht aber nicht aus, um das Methylbromid unter den gegebenen Arbeitsbedingungen quantitativ zu zersetzen. Die Ausbeute an Halogen und damit die

* Nach Literaturangaben sollen solche Gemische überhaupt nicht beständig sein. Das trifft aber nicht zu.

Empfindlichkeit der Anzeige sind entsprechend gering. Die Halogenausbeute läßt sich steigern, wenn man dem Oxydationsgemisch während der Prüfung freies SO_3 zuführt. Dabei entsteht Manganheptoxyd und wohl auch etwas Ozon. Das Methylbromid wird durch das Heptoxyd praktisch vollständig gespalten, so daß eine hinreichend empfindliche Messung möglich ist. Die Reaktion ist nicht abhängig von der Umgebungstemperatur, da der Reaktionsverlauf so gut wie ausschließlich bestimmt ist durch die Reaktionswärme, die bei der Einwirkung des SO_3 auf die Permanganatschicht frei wird.

Um den skizzierten Reaktionsschritt zu verwirklichen, haben wir in unserem Methylbromid-Prüfröhrchen innerhalb des Röhrchens eine Ampulle angeordnet, die mit SO_3-gesättigtem Trägerpulver gefüllt ist. Die Ampulle wird unmittelbar vor der Prüfung geöffnet. Ein Teil des Ampulleninhalts fließt dabei heraus. Wesentlich ist nur, daß SO_3 an den Luftstrom abgegeben wird, der bei der Prüfung durch das Röhrchen hindurchgesaugt wird.

Die Skala des Prüfröhrchens ist direkt auf Methylbromid geeicht. Der Meßbereich geht von etwa 5—50 ppm, entsprechend rund 0,02—0,2 mg/l. Die Prüfgasmenge beträgt 0,5 l.

Auch mit diesem Röhrchen kann ein Frigen, nämlich das Frigen 113 (CF_2Cl-$CFCl_2$) gemessen werden. Andere Frigene würden sich (unspezifisch) mit einer ähnlichen Röhrchenanordnung bestimmen lassen, wenn man nicht das Halogen, sondern das bei der Oxydation entstehende CO mißt.

4. Methan

Die eben beschriebene Reaktion ist aus chemischen Gründen bemerkenswert, weil sie sich zur Oxydation und damit zum Nachweis des Methans eignet. Auch das Methan läßt sich unter Feldbedingungen mit „nascierendem" Manganheptoxyd oxydieren. Bei der Oxydation sollte Formaldehyd entstehen, der aber gleich zu CO weiter oxydiert wird. Das Kohlenoxyd wird in bekannter Weise gemessen, nämlich mit einem Jodpentoxyd-Oleumreagens.

Es ist bei dieser Feststellung zu beachten, daß die Oxydation nicht eigentlich bei Raumtemperatur stattfindet. Es wurde schon erwähnt, daß bei der Reaktion des Schwefeltrioxyds mit dem Permanganat erhebliche Wärmemengen frei werden. Wir haben in der Reaktionszone dieser Schicht des Röhrchens Temperaturen bis zu 150° C gemessen. Daher ist auch diese Nachweisreaktion nicht abhängig von der Umgebungstemperatur.

Der Aufbau eines Röhrchens für den Methannachweis entspricht im Prinzip demjenigen des Methylbromid-Prüfröhrchens. Die Methananzeige

eines Prüfröhrchens dieser Bauart wäre jedoch unspezifisch, da außer Kohlenoxyd z. B. alle anderen Kohlenwasserstoffe erfaßt werden. Selbstverständlich oxydiert das Manganheptoxyd alle organischen Dämpfe mindestens teilweise zum Kohlenoxyd. Um eine ausreichende Spezifität zu erreichen, muß das Prüfgas zunächst durch ein Vorsatzröhrchen geleitet werden, in dem diese Stoffe selektiv sorbiert werden. Dafür eignet sich eine Säule, die ein Jodpentoxyd-Oleumpräparat enthält, das auf Kieselgel als Träger fixiert ist. Diese Röhrchensäule hält alle ungesättigten Kohlenwasserstoffe sowie das Kohlenoxyd und schließlich alle gesättigten Kohlenwasserstoffe mit Ausnahme des Methans und des Äthans zurück. Die Trennung des Äthans vom Methan ist dagegen nur mit einer Aktivkohlesäule möglich*. Die Voraussetzungen für einen spezifischen Methannachweis wären damit erfüllt. Jedoch ist das Verfahren vorläufig nur beschränkt anwendbar, z. B. zur Erdgaserkennung. Für den Bergbau, der an einer CH_4-Messung sehr interessiert ist, genügt die Meßgenauigkeit noch nicht. Die Konzentrationen im Bereich der unteren Zündgrenze lassen sich zunächst nur grob schätzen. Das hängt mit der Reaktionsausbeute zusammen. Wir haben bei der Methanoxydation mit unserer Versuchsanordnung vorläufig „nur" eine Ausbeute von etwa 1% CO (bezogen auf das Methan) erreichen können. Diese Angabe bezieht sich auf eine Methankonzentration in der untersuchten Luft (oder in N_2) um 1 Vol-%. Beim Äthan sind die Ausbeuten etwas größer; sie liegen um 5%, wieder bezogen auf den Kohlenwasserstoff.

Daß bei dieser Reaktion wirklich das Methan oxydiert wird und nicht etwa seine Verunreinigungen, wurde mit einer elutionschromatographischen Versuchsanordnung bewiesen. Wir haben uns ein Gemisch von Methan und Äthan im Volumenverhältnis 1 : 1 aus Flaschengasen hergestellt. Zur Vorreinigung dieser Flaschengase haben wir sie durch mehrere hintereinander geschaltete CO-Prüfröhrchen (J_2O_5-Oleum auf SiO_2-Gel) durchgeleitet. Das Präparat der CO-Prüfröhrchen sorbiert unter Farbänderung nicht nur das CO, sondern auch alle aliphatischen Kohlenwasserstoffe mit 3 oder mehr C-Atomen. Nicht sorbiert werden Spuren von Stickstoff und Sauerstoff, die uns bei unseren Messungen aber nicht stören. Das Gemisch aus so vorgereinigtem $CH_4 + C_2H_6$ haben wir mit Stickstoff als Trägergas in einer Aktivkohlesäule von 60 cm Länge und 6 mm Innendurchmesser getrennt (Strömungsgeschwindigkeit 30 l/Std, Temperatur 20° C, Gasprobe 5 ml). Als Indicator schalteten wir hinter die Trennsäule unsere Prüfanordnung zum Nachweis des Methans. Wir bekamen die erste Anzeige innerhalb der ersten Minute; sie war dem Methan zuzuschreiben. Der zweite Durchbruch wurde nach 9 min beobachtet; er war dem Äthan zuzuschreiben. Diese Daten entsprechen etwa

* Das Retentionsvolumen des Methans ist im Vergleich zum Äthan unter den Prüfbedingungen praktisch gleich Null zu setzen.

dem in der Literatur beschriebenen Verlauf des Elutionschromatogramms einer Gasprobe der genannten Zusammensetzung.

Die beschriebenen Verfahren zeigen, daß sich mit Hilfe der Prüfröhrchentechnik auch relativ schwierige Reaktionen als „Feldmethode" verwirklichen lassen.

Der Nutzen der Prüfröhrchentechnik für die hygienische Luftuntersuchung kann wohl kaum bezweifelt werden. Die eigentliche analytische Arbeit ist im Prüfröhrchen „konserviert". Daß darüber hinaus die Prüfröhrchentechnik auch als betriebsanalytisches Verfahren nützlich sein kann, sei an einem Beispiel aus der Industriepraxis gezeigt.

In einer europäischen Anlage für die Ammoniaksynthese werden die Verunreinigungen des Synthesewasserstoffs selbstverständlich mit physikalischen Meßgeräten laufend kontrolliert, z. B. der CO-Gehalt. Sobald aber das Meßgerät eine Störung meldet, muß die Quelle dieser Störung innerhalb des Verfahrensweges mit einfachen Methoden sehr schnell lokalisiert werden. Es sind mehr oder weniger zahlreiche Einzelanalysen notwendig. Gerade für diesen Zweck hat sich die Prüfröhrchentechnik ausgezeichnet bewährt. Das für die CO-Bestimmung in Wasserstoff entwickelte Prüfröhrchen hat einen Meßbereich von 5—100 ppm bei einer Prüfgasmenge von 1 l. Der Fehler der Einzelanalyse — er kann im ungünstigsten Fall $\pm 20\%$ (relativ) betragen — ist für den vorgesehenen Zweck vollauf tragbar.

Zusammenfassung

Durch die Anwendung dampfförmiger Reagenskomponenten lassen sich Prüfröhrchenreaktionen verwirklichen, die dieser Technik aus Gründen der Reagensstabilität bisher verschlossen waren.

Die dampfförmige Komponente ist innerhalb des Prüfröhrchens getrennt in einer Ampulle untergebracht, die erst unmittelbar vor der Prüfung auf einfache Weise geöffnet wird. So können metastabile, sehr reaktionsfähige Reagensgemische unmittelbar vor oder während der Prüfung „nascierend" erzeugt werden. Das Prinzip des Verfahrens wird erläutert an der Bestimmung von Formaldehyd, Tetrachlorkohlenstoff, Methylbromid und Methan im Gemisch mit Luft.

Dr. Karl Grosskopf, Lübeck, Moislinger Allee 53/55

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Karlsruhe

Präparative Gaschromatographie

Von

Ernst Bayer und Heinz Günter Witsch

Mit 6 Textabbildungen

(Eingegangen am 4. Mai 1959)

Der mit organischen Substanzen arbeitende Chemiker ist neben der analytischen Anwendung der Gaschromatographie insbesondere an einer Verwendung dieser eleganten Methode zur präparativen Reindarstellung von Substanzen interessiert.

Wenn auch in den vergangenen Jahren insbesondere die analytische Gaschromatographie stürmisch vorwärtsentwickelt worden ist, soll nicht vergessen werden, daß die Gaschromatographie schon in sehr frühen Entwicklungsstadien zur Reindarstellung mit Erfolg herangezogen worden ist. So haben schon 1941 Hesse u. Mitarb.[8], gaschromatographisch die Säurekomponenten eines Naturharzes an Silicagelsäulen mit CO_2 als Trägergas präparativ aufgetrennt.

Bei den bisher beschriebenen Anlagen zur präparativen Gaschromatographie sind vorwiegend kleinere, bis 1,5 cm Durchmesser große Trennsäulen verwandt worden, an denen oftmals hintereinanderfolgend kleinere Substanzmengen aufgetrennt werden können (vgl. z.B. Heilbronner, Kováts u. Simon[7], Atkinson u. Tuey[1]). Obgleich in der Literatur gelegentlich auch von der Verwendung von Säulen bis zu 3 cm ⌀ berichtet wird (Kirkland[11], Evans u. Tatlow[6]), fehlt es bisher an genauen Untersuchungen über die Trennleistung solcher größerer Säulen. Auch aus diesem Grund mag sich die Ansicht verbreitet haben, daß die Verwendung von Trennsäulen mit einem 1,5 cm überschreitenden Durchmesser ungünstig sei. Wir haben deshalb die Faktoren, welche zur Trennung größerer Substanzmengen wesentlich erscheinen, eingehend studiert und festgestellt, welche apparativen Änderungen an den üblichen Gaschromatographen angebracht werden müssen. Zur Trennung größerer Substanzmengen wären vor allem folgende Punkte zu beachten:

Vergrößerung der Säulenquerschnitte,

Verlängerung der Säulen,

Erhöhung der Menge an flüssiger Phase auf der Trägersubstanz.

Mittels der hier genannten Faktoren sollte es grundsätzlich möglich sein, ohne eine wesentliche Überladung der Trennsäulen, d. h. unter Einhaltung der bei der analytischen Gaschromatographie üblichen, echten Gleichgewichtsbedingungen größere Mengen präparativ zu trennen. Es würde in diesen Fällen einfach eine entsprechend den Verhältnissen

der Quadrate der Durchmesser bzw. der vergrößerten Menge stationärer flüssiger Phase erhöhte Menge an zu trennender Substanz geimpft werden können, wobei also keine wesentliche Überladung der Säule einträte.

Eine präparative Trennung größerer Mengen wäre außerdem auch durch Verwendung selektiver flüssiger Phasen, bzw. bei der Adsorptionschromatographie mit selektiven Adsorbentien möglich. Man kann, wie z.B. bei der Trennung Cyclohexan/Benzol (KP 80,1° bzw. 80,7°C) mittels verschiedener selektiver flüssiger Phasen, wie $\beta\beta'$-Bis(propionitril)-äther[2,13], Pikrinsäure/Fluoren[10], Trikresylphosphat[13], die Retentionsvolumina sehr ähnlich siedender Substanzen weit auseinander ziehen. Dann könnte auch eine Verbreiterung der Elutionsbanden in Kauf genommen werden, ohne daß Überschneidungen zu befürchten wären. Man wird bei der präparativen Gaschromatographie zweifellos im Interesse einer Trennung größerer Substanzmengen auf solche selektive Phasen zurückgreifen. Bei Gemischen mit vielen Komponenten wird sich jedoch dieses Prinzip nicht bewähren, da in diesen Fällen die einzelnen Banden auch bei Benutzung sehr selektiver Phasen eng beieinander liegen. Aus diesem Grund haben wir am Beispiel verschiedener Substanzgemische untersucht, welche Mengen einer Substanz bei verschieden dimensionierten Säulen noch ohne Verbreiterung der Elutionsbanden, d. h. ohne Verlust an Trennwirksamkeit, trennbar sind. Da die maximale, durch eine Säule trennbare Menge auch vom Verteilungskoeffizienten abhängt, wurden für die vergleichenden Untersuchungen immer die gleichen Substanzgemische verwandt. Temperatur und apparative Zusatzeinrichtungen, welche in einem gesonderten Abschnitt behandelt werden, waren während der ganzen Versuchsreihe konstant. Die Säulen waren in gestreckter Form angeordnet, da wir schon früher aufgezeigt hatten[3], daß bei spiralisierten Säulen größeren Durchmessers eine Bandenverbreiterung eintritt.

Untersucht wurde zunächst die Abhängigkeit der theoretischen Bodenhöhe mit zunehmender Menge an stationärer Flüssigkeit auf dem Trägermaterial Sterchamol. Um zu vergleichbaren Werten zu gelangen, wurden für diese Versuche alle anderen Variablen wie Säulenlänge, Säulenquerschnitt, Trägergasdurchfluß, Temperatur und Korngröße des Trägermaterials Sterchamol konstant gehalten. Nach der van Deemter-Gleichung[5] können einige Voraussagen über den zu erwartenden Effekt getroffen werden:

$$TB = 2\lambda\, d_p + 2\,\frac{\gamma\, D_G}{u} + \frac{8}{\pi^2}\cdot\frac{k'}{(1+k')^2}\cdot\frac{d_f^{\,2}}{D_F}\cdot u.$$

(TB theoretische Bodenhöhe, λ statistische Unregelmäßigkeit der Packung, d_p Partikeldurchmesser, D_G bzw. D_F molekulare Diffusion in Gas- bzw. Flüssigkeitsphase; u lineare Gasgeschwindigkeit, γ Labyrinth-Faktor, $k' = k \cdot \frac{V_F}{V_G}$, d_f Durchmesser des Flüssigkeitsfilmes auf der Trägersubstanz.)

Nach dem letzten Glied der van Deemter-Gleichung ist zu erwarten, daß bei einer größeren Menge flüssiger Phase auf der Trägersubstanz eine wesentlich schlechtere Trennleistung erhalten wird. Denn die theoretische Bodenhöhe ist dem Quadrat des Durchmessers des Flüssigkeitsfilmes proportional. Bei der Herstellung hochtrennwirksamer Säulen (vgl. Scott[12]) wird deswegen die Trägersubstanz mit möglichst wenig

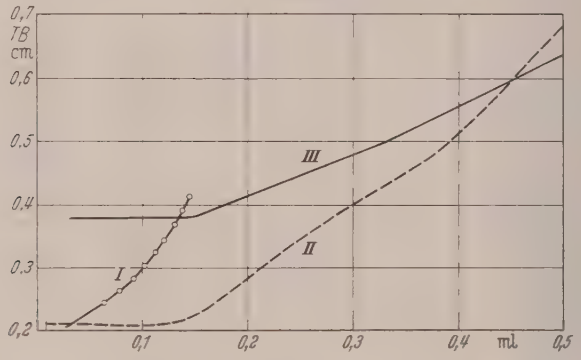


Abb. 1. Abhängigkeit der maximal ohne Bandenverbreiterung trennbaren Mengen Pentan von den Gew.-% stationärer Flüssigkeit (Dinonylphthalat) auf dem Trägermaterial (Sterchamol): *I* 10%, *II* 20% und *III* 30% Dinonylphthalat. Säulenlänge 1,5 m. Säulendurchmesser: 1,77 cm. Abszisse: Milliliter Pentan; Ordinate: Theoretische Bodenhöhe in Zentimetern

(z.B. 5 Gew.-%) Flüssigkeit imprägniert. Bei der präparativen Gaschromatographie ist uns jedoch an einer möglichst großen Beladung der stationären Phase gelegen, die man nur durch größere Mengen Flüssigkeit erhalten kann. Man wird deshalb zu einem Kompromiß zwischen einer mittleren Trennfähigkeit und einer mittleren Beladung gezwungen sein.

In Abb. 1 sind die bei der Trennung steigender Mengen von Pentan gemessenen theoretischen Bodenhöhen für Säulen mit 10,20 und 30 Gew.-% Dinonylphthalat (DNP) auf Sterchamol (0,2—0,3 mm) angegeben. Nach diesen Ergebnissen sind 20% Gew.-% flüssige Phase am besten geeignet. Bei geringeren Mengen ist zwar die Trennwirksamkeit im analytischen Maßstab sehr gut, aber ab etwa 0,06 ml setzt schon ein steiler Anstieg der TB an. Mit 30% DNP ist die theoretische Bodenhöhe auch schon bei der Trennung kleiner Substanzmengen zu gering, und bei 40% DNP werden z.B. Isopentan und Pentan überhaupt nicht mehr getrennt.

Gleiche Verhältnisse wie beim Pentan werden auch beim Isopentan und anderen, von uns untersuchten Substanzen beobachtet.

Nachdem auf diese Weise die Gewichtsverhältnisse an flüssiger Phase vorgeklärt worden waren, wurden die theoretischen Bodenhöhen verschieden dimensionierter Säulen untersucht. Eine Versuchsreihe mit Pentan ist in Abb. 2 dargestellt.

Um vergleichbare Chromatographiebedingungen zu erhalten, wurde der Trägergasdurchfluß bei den größeren Trennsäulen entsprechend dem Quadrat des Halbmessers erhöht. Über die Dimensionierung und den sonstigen apparativen Aufbau unterrichtet die weiter unten gegebene Beschreibung der Apparatur. Aus diesen Versuchen kann man entnehmen, daß eine präparative Ausdehnung der Gaschromatographie ohne weiteres möglich ist. Zwar weisen die Säulen von 4—5 cm Durchmesser bei gleicher Länge nur noch etwa $^2/_3$ der Trennwirksamkeit der analytischen Säulen von 0,8 cm Durchmesser auf. Dieser relativ geringe Verlust kann aber durch Verlängerung der Säule ohne weiteres kompensiert werden. Die auf den Säulen gerade noch ohne Verlust an Trennwirksamkeit chromatographierbaren Mengen an Substanz sind bei Säulen bis 3,5 cm Durchmesser etwa der jeweiligen Menge stationärer Phase proportional. So ist der Tabelle zu entnehmen, daß an 4,1 cm dicken Säulen noch 1,1 ml Pentan ohne Bandenverbreiterung trennbar sind. In Abb. 3 sind die Chromatogramme von 0,2; 1,4 und 3 ml eines Gemisches aus Isopentan und n-Pentan an 4,09 cm-Säulen abgebildet. Erst bei dem höheren Wert setzt eine Bandenverbreiterung ein.

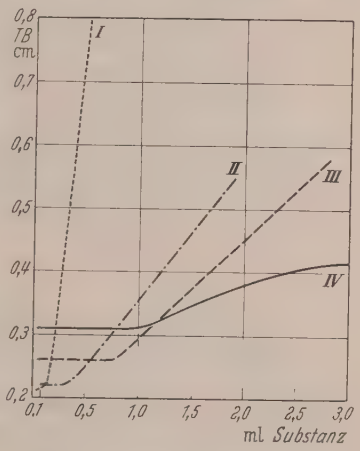


Abb. 2. Abhängigkeit der theoretischen Bodenhöhen von Säulen verschiedenen Durchmessers von der chromatographierten Menge Pentan. Säulendurchmesser *I* 0,8 cm; *II* 1,77 cm; *III* 2,79 cm; *IV* 4,09 cm. Säulenlänge 1,8 m. Trägergasdurchfluß: Säule *I* 50 ml H_2/min, bei den anderen Säulen ist der Trägergasdurchfluß entsprechend dem Verhältnis der Querschnitte erhöht; stationäre Phase 20% Dinonylphthalat/Sterchamol. Temperatur 24° C. Abszisse Milliliter Pentan. Ordinate: theoretische Bodenhöhe in Zentimetern

Wenn man eine geringe Bandenverbreiterung in Kauf nehmen kann, also nicht mehr vollständig unter Gleichgewichtsbedingungen arbeitet, kann man sogar bis zu 5 ml Pentan trennen. Die Zahl der theoretischen Böden der 4,09 cm dicken Säule sinkt z. B. bei der Chromatographie von 3,0 ml nur um etwa 25% (vgl. Abb. 2). Für die mit organischen Substanzen arbeitenden Chemiker bedeutet diese gaschromatographische Trennung von Grammengen eine außerordentlich willkommene Bereicherung der präparativen Methodik. Bei einem Mehrkomponentensystem mit fünf in vergleichbarer Konzentration vorhandenen Substanzen wären so an 4 cm-Säulen 15 ml ohne weiteres auftrennbar.

Die etwas verminderte Trennfähigkeit der präparativen Säulen ist zweifellos auf die größere statistische Unregelmäßigkeit der Packung der

stationären Phase (erstes Glied der van Deemter-Gleichung), d. h. letzten Endes auf das schwierige Füllen solcher Säulen, zurückzuführen. Außerdem ist die Wanderung eines Gasstromes von 0,5 cm² Querschnitt in den analytischen Säulen naturgemäß einheitlicher als die Wanderung eines

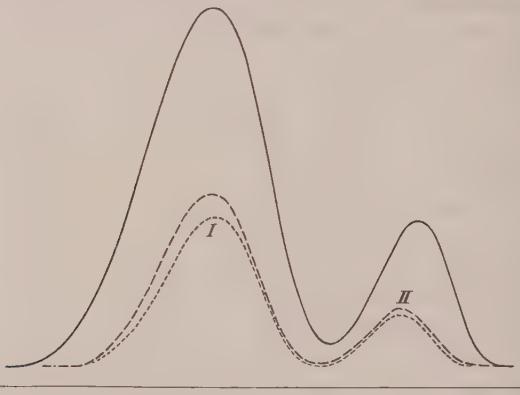


Abb. 3. Elutionskurven bei der Trennung von 0,1 (------), 1,3 (— — —) bzw. 3 ml (———) Pentan (*I*) und Isopentan (*II*) Säule und Chromatographiebedingungen entsprechend Abb. 2, Säule *IV*

Gasstromes von 13 cm² Querschnitt bei Säulen mit 4,09 cm Durchmesser. Gerade eine durch unregelmäßige Packung bzw. durch falsche Dimensionierung der Säulen bewirkte Verwaschung der Banden macht sich

Tabelle. *Maximale, ohne Bandenverbreiterung trennbare Mengen Pentan an Säulen verschiedenen Durchmessers*

Säulendurchmesser in Zentimeter	0,8	1,77	2,75	4,09
Gramm stationäre Phase:				
20% Dinonylphthalat auf Sterchamol . . .	54	277	536	1138
Maximal trennbare Menge Pentan in ml	0,088	0,32	0,7	1,1

stark in der Trennwirksamkeit bemerkbar. Eine Verbesserung der Trennfähigkeit läßt sich auch durch Anwendung eines möglichst gegen 1 konvergierenden Verhältnisses von Eingangsdruck/Ausgangsdruck bewerkstelligen, wie es in Abb. 4 dargestellt ist. Auch dieser Effekt läßt sich durch die van Deemter-Gleichung erklären (vgl. Keulemans u. Mitarb.[9]). Wie aus Abb. 5 zu ersehen ist, haben sich auch kleinere Durchflußgeschwindigkeiten an Trägergas besser bewährt.

Aufbau der Apparatur

Als Detektor verwenden wir eine Wärmeleitkammer der Fa. Siemens[3c] bzw. der Fa. Gow-Mac und als Registriereinheit einen elektronischen Kompensographen (Siemens & Halske), welcher durch Empfindlichkeitsumstellungen von 2,5 mV bis 320 mV über die Skalenbreite auch die Registrierung präparativer Mengen erlaubt.

Detektor und Trennsäulen sind in einem früher beschriebenen[3b], geräumigen Luftthermostaten (Hersteller Fa. Rubarth, Hannover) untergebracht, welcher als maximale Betriebstemperatur 250°C erlaubt.

Trennsäulen. Als Trennsäulen werden gestreckte Kupfer-, Stahl- oder Glasrohre von 0.8—4.1 cm ⌀ benutzt, welche durch Ermetoverschraubungen (Fa. Ermeto, Windelsbleiche-Bielefeld) verschraubt sind. In Abb. 6a ist ein Schema der Anordnung wiedergegeben.

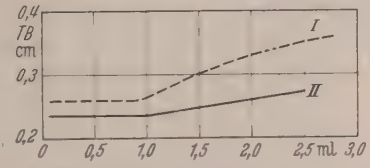


Abb. 4. Abhängigkeit der theoretischen Bodenhöhe (*TB*) einer präparativen Trennsäule von dem Verhältnis Eingangsdruck : Ausgangsdruck P_E/P_A. Säule und Chromatographiebedingungen entsprechend Abb. 2, Säule *III*

$$\frac{P_E}{P_A} = 1{,}1(I);\ \frac{P_E}{P_A} = 1{,}05\ (II)$$

Ein wesentlicher Teil der für präparative Arbeiten benötigten Zusatzeinrichtungen ist die Verdampfungskammer *6*. Denn nur durch eine schnelle Verdampfung der injizierten Flüssigkeiten werden scharfe Banden erzielt. Die in Abb. 6b im Detail abgebildete Verdampfungskammer besteht aus einem mit Stahlwolle gefüllten Stahlrohr von 1 cm ⌀, welches zu 6 Spiralenwindungen von 6 cm ⌀ gewunden wird. Die Spirale wird mit Nichromdrähten umwickelt und mit Asbestwolle isoliert. Die Heizleistung ist bei *6* (Abb. 6b) stufenlos so einregulierbar, daß die Temperatur der Verdampfungskammer jeweils etwa 30 bis 50°C über dem Siedepunkt der zu trennenden Substanzen, bzw. etwa 50—60°C über der Temperatur des Thermostaten liegt.

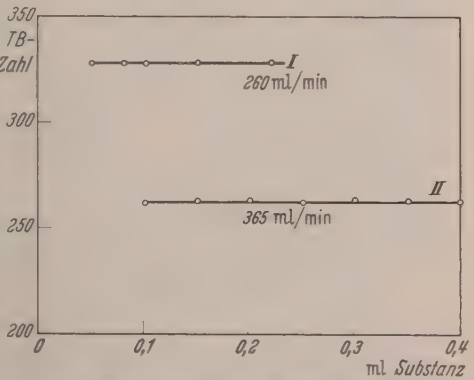


Abb. 5. Theoretische Bodenhöhe einer 0,8 m langen, präparativen Trennsäule (1,8 cm ⌀) bei verschiedenen Trägergasdurchflußgeschwindigkeiten: *I* 260 ml H_2/min, *II* 365 ml/min

Eine apparative Schwierigkeit stellt auch das Arbeiten unter Druck dar, da hierbei die Injektion etwas problematisch ist. Vor der Injektion werden deshalb die Hähne *2* (Abb. 6b) so gedreht, daß das Trägergas die Verdampfungskammer umgeht. Darauf wird nach Öffnen des Hahnes *7* bei 3 injiziert, bei Hahn *7* wieder geschlossen und die Hähne *2* auf Normalbetrieb geschaltet. Die Druckeinstellung (Erhöhung des Druckes am Ausgang der Säule) wird durch ein Nadelventil bei *9* (Abb. 6a) vorgenommen. Die Hähne *2* sind so in die Thermostatenwand eingelassen, daß sie an der Außenseite des Thermostaten bedient werden können. Die Trennsäulen (*7*) bestehen aus zwei 70—90 cm langen Stahlrohren, die mit der für die jeweilige Trennung notwendigen stationären Phase gefüllt sind. Als optimales Verhältnis von Trägermaterial Sterchamol: flüssiger Phase wurde 8:2 gefunden. Die Verbindung dieser einzelnen Trennsäulen wird durch ein ungefülltes U-Rohr (*8*) bewerkstelligt. Das U-Rohr soll gleichen Durchmesser haben wie die Trennsäule selbst. Es hat sich erwiesen, daß ein wesentlich kleinerer Durchmesser dieses U-Rohres zu äußerst schlechten Trennungen führt. Dies dürfte vielleicht auf Wirbelbildung bei

sehr starker Rohrquerschnittsverengung zurückzuführen sein. Aber auch die Füllung des U-Rohres mit stationärer Phase führte zu schlechteren Trennungen, insbesondere bei Rohren über 1,5 cm ⌀. Das könnte, ähnlich wie bei gewundenen Trennsäulen größeren Durchmessers, auf die Gangdifferenz zwischen den Gasströmen am Innenrand und am Außenrand der Biegung zurückzuführen sein. Durch die Füllung mit der feinkörnigen stationären Phase wird die bei ungefüllten Rohren auftretende Gasdurchmischung senkrecht zur Rohrachse vermindert.

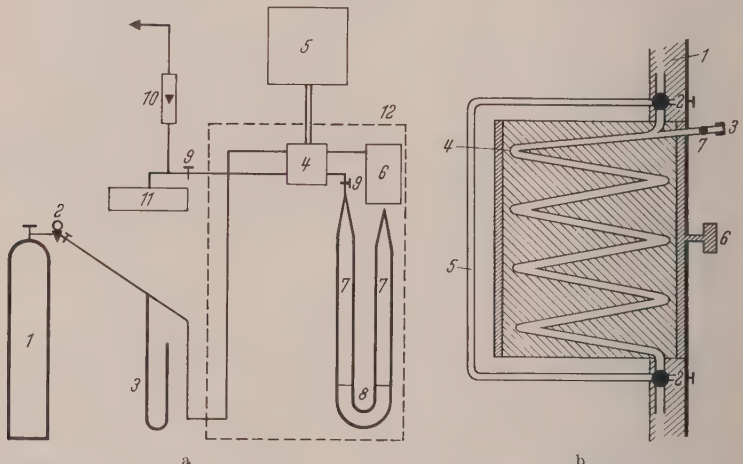


Abb. 6 a u. b. Schema des präparativen Gaschromatographen. a Gesamtschema: *1* Gasflasche, *2* Feinregulierventil, *3* Manometer, *4* Detektor, *5* Kompensograph, *6* Verdampfungskammer, *7* Trennsäulen, *8* Krümmer, *9* Ventil zum Spannen der Apparatur, *10* Rotameter, *11* Fraktionssammler, *12* Thermostat. b Detailskizze der Verdampfungskammer: *1* Thermostat, *2* Dreiweghähne, *3* Injektionsstelle, *4* Spirale, *5* Umgehungsrohr, 6 Heizungsregelung, *7* Hahn

Die Erzielung eines gleichmäßig wandernden, mit scharfen Fronten begrenzten Gasstromes muß bei der Konstruktion der Trennsäulen beachtet werden. So sollten auch die Übergänge von den dicken präparativen Säulen bis zu 4,1 cm ⌀ auf die Rohre mit 1 cm ⌀ der übrigen Rohrleitungen nicht zu plötzlich erfolgen. Wir haben deshalb die Rohrquerschnittsverengung kontinuierlich, kegelförmig über einen etwa 10 cm langen Rohrabschnitt durchgeführt (vgl. Abb. 6a).

Über die mögliche Wiedergewinnung der getrennten Substanzen mittels eines vollautomatischen Fraktionssammlers werden wir an anderer Stelle berichten[4].

Zusammenfassung

Die an Säulen bis zu 4,1 cm Durchmesser maximal ohne Bandenverbreiterung auftrennbaren Mengen Substanz werden festgestellt und die Trennwirkungen von Säulen verschiedenen Durchmessers (0,8—4,1 cm) vergleichend bestimmt. Untersuchungen über die Abhängigkeit der

Trennwirkung präparativer Säulen von der Menge flüssiger Phase, Druck und Trägergasgeschwindigkeit werden mitgeteilt.

Ohne Bandenverbreiterung lassen sich mittels präparativer Säulen von 4,09 cm ⌀ z.B. noch 1,1 ml Pentan chromatographieren. Bei der Trennung bis zu 3,0 ml Pentan steigt die theoretische Bodenhöhe nur um etwa 25% an.

Der apparative Aufbau eines präparativen Gaschromatographen wird beschrieben.

Literatur

[1] ATKINSON, A. P., and G. A. P. TUEY, in DESTY, D. H.: Gaschromatography, Butterworths Scientific Publ. London 1958. — [2] BAYER, E.: Angew. Chem. **71**, 299 (1959). — [3] BAYER, E.: Gaschromatographie. Springer Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1959; a) S. 13; b) S. 38; c) S. 129. — [4] BAYER, E., u. H. G. WITSCH: unveröffentlicht. — [5] VAN DEEMTER, J. J., F. J. ZUIDERWEG and A. KLINKENBERG: Chem. Engng. Sci. **5**, 271 (1956). — [6] EVANS, D. E. M., and J. C. TATLOW; in DESTY, D. H.: Vapour Phase Chromatography, Butterworths Scientific Publ. London 1957. S. 256. — [7] HEILBRONNER, E., E. KOVÁTS u. W. SIMON: Helv. chim. Acta **40**, 2410 (1957). — [8] HESSE, G., H. EILEBRACHT u. G. REICHENEDER: Liebigs Ann. Chem. **546**, 233 (1941). — [9] KEULEMANS, A. I. M., and A. KWANTES; in DESTY, D. H.: Vapour Phase Chromatography, Butterworths Scientific Publ. S. 15. London 1957. — [10] KEULEMANS, A. I. M., A. KWANTES and P. ZAAL: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **13**, 357 (1955); vgl. diese Z. **152**, 216 (1956). — [11] KIRKLAND, J. J.; in COATES, V. J., H. J. NOEBELS and I. S. FAGERSON: Gaschromatography, Academic Press, S. 203, New York 1958. — [12] SCOTT, R. P. W., and J. D. CHESHIRE: Nature (London) **180**, 702 (1957). — [13] TENNEY, H. M.: Analyt. Chemistry **30**, 2 (1958); vgl. diese Z. **164**, 413 (158).

Priv.-Dozent Dr. E. BAYER,
Karlsruhe, Englerstr. 11, Institut f. Organische Chemie der Technischen Hochschule

---

Aus dem Max-Planck-Institut für Kohlenforschung Mülheim-Ruhr

Borverbindungen II*
Gaschromatographische Analyse von Bortrialkylen unter Einbeziehung massenspektrometrischer Messungen

Von
G. SCHOMBURG, R. KÖSTER und D. HENNEBERG

Mit 11 Textabbildungen

(Eingegangen am 2. Mai 1959)

Durch die Arbeiten von R. KÖSTER in unserem Institut sind die organischen Borverbindungen auch für analytische Untersuchungen interessant geworden. Eine gaschromatographische Bearbeitung der

* 1. Veröffentlichung in dieser Reihe s. R. KÖSTER: Liebigs Ann. Chem. **618**, 31 (1958).

organischen Borverbindungen setzt jedoch gewisse Vorsichtsmaßregeln voraus, da diese Verbindungen über eine beträchtliche, aber verschiedenartige Reaktivität verfügen, nach der man sie in drei Gruppen, nämlich die Verbindungen mit BC-Bindung (z. B. Bortrialkyle), solche mit BOC-Bindung (z. B. Borsäureester) und die Stoffe mit BH-Bindung (z. B. auch Alkylborwasserstoffe) einteilen kann. Die genannten Verbindungsklassen zeigen Unterschiede in ihrer Empfindlichkeit gegen Einflüsse aus der Atmosphäre oder aus dem gaschromatographischen System, die die Aufteilung der Borverbindungen in diese drei Gruppen rechtfertigen.

Diese Einflüsse rühren her:

a) von Wasser und anderen Verbindungen mit aktiven Wasserstoffatomen wie etwa Alkohole,

b) von Sauerstoff.

Einigermaßen beständig gegen die unter a) genannten Einflüsse ist die B-C-Bindung, wie sie z. B. in den Bortrialkylen (BR_3; R = aliphatischer gesättigter Kohlenwasserstoffrest) oder den freien Monoalkylborsäuren [$RB(OH)_2$] vorkommt, wenn nicht zu hohe Temperaturen angewandt werden. Besonders empfindlich dagegen ist die BH-Bindung, wie sie z. B. in den Borwasserstoffen (B_nH_{n+4} u. a.) und ihren Derivaten (z. B. Alkyldiborane $B_2H_nR_{6-n}$, n 2—5) vorkommt. Aber auch die Borsäureester (z. B. Orthoborsäureester) sind gegen Wasser sehr empfindlich. Gegen Sauerstoff jedoch ist die BOC-Bindung stabil, d. h. Borsäureester werden nicht von trockener Luft angegriffen. Dies gilt auch für die meisten Monoalkylborsäureester.

Für die praktische Durchführung einer gaschromatographischen Bearbeitung solcher Verbindungen stellen sich somit folgende Aufgaben:

1. Präparation, d. h. Abmessung und Einschleusung der Probe unter Ausschluß der genannten Einflüsse.

2. Fernhaltung von Sauerstoff und insbesondere Wasser aus dem gaschromatographischen System, d. h. Trägergas, Trägergasphase, flüssige Phase, Gerätewandungen.

3. Auswahl einer geeigneten flüssigen Phase für die gaschromatographische Trennung.

Flüssige Substanzproben lassen sich zweifellos mit den üblichen Mikrospritzen einführen, jedoch hat man bei ihrer Verwendung Schwierigkeiten zu überwinden, von denen wir einige wichtige nennen möchten.

(a) die Nadelöffnung muß während aller Operationen in Schutzgasatmosphäre sein,

(b) die gasblasenfreie Füllung ist nicht einfach und nur mittels eingekitteter Nadel möglich,

(c) der Spritzenkolben muß absolut dicht sein,

(d) die Reinigung der Spritze ist lästig und zeitraubend.

Als sehr brauchbar zur Lösung dieses Problems hat sich das von TENNEY u. HARRIS[7] zuerst beschriebene Dippersystem erwiesen. Durch geringfügige Änderungen konnte die Schleuse so umgebaut werden, daß die Einführungsöffnung mit einer Schutzgashose versehen werden konnte,

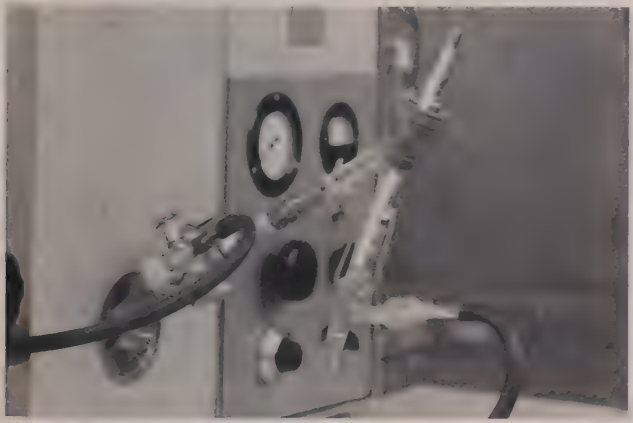


Abb. 1. Füllung des Dippers

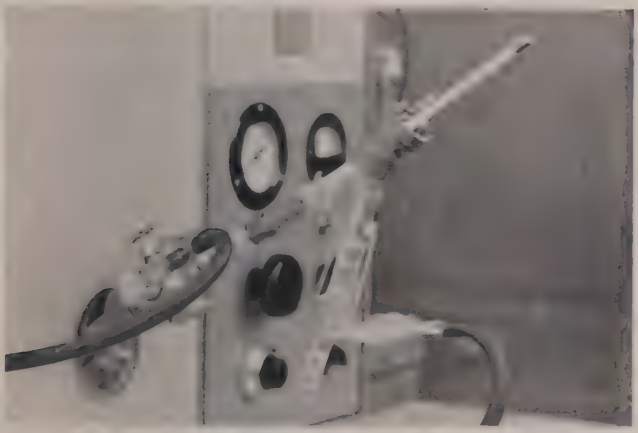


Abb. 2. Einführung des Dippers in die Schleuse

was in Abb. 1 u. 2 zu sehen ist. Der Dipper kommt hierbei vom Probengefäß bis zum Gerät nicht mit der Außenluft in Berührung. Nach Einführung des Dippers in die Schleuse wird der gläserne Teil der Vorrichtung über das andere Ende des Dippers abgezogen und von da an die Einschleusung der Probe wie bei der nicht modifizierten Vorrichtung vorgenommen.

Die Einführung von gasförmigen Proben ist bei Benutzung eines Vakuumeinlaßteiles, wie er schon verschiedentlich in der Literatur beschrieben worden ist (vgl. z. B. Schomburg[6]), ohne besondere Schwierigkeiten möglich, da das System ohnehin völlig geschlossen ist.

Zur Befreiung des gaschromatographischen Systems von Wasser und anderen flüchtigen, gegen organische Borverbindungen aktiven Verbindungen haben wir das Trägergas durch Ausfrieren mit flüssiger Luft, mit Magnesiumperchlorat bzw. Molekularsieben von Wasser befreit, das Gerät mit getrocknetem Trägergas bei Temperaturen von etwa 150° C und höher gespült. Zur Entfernung von Wasserhäuten in der Säule und im Gerät wurden mehrfach Borwasserstoffverbindungen, die hochaktiv gegen Wasser sind, durchgesetzt.

Leider war die Entfernung auch der letzten Spuren Wasser aus dem Trägergas nicht so einfach, wie sich bei der massenspektrometrischen Kontrolle des am Gerät austretenden Trägergases zeigte. Geringe Spuren gelösten oder adsorbierten Sauerstoffs wurden durch Testmessungen mit Boralkylen, die außerordentlich rasch mit Sauerstoff reagieren, entfernt.

Bei der Auswahl der flüssigen Phase für die Trennsäule ist auf die hohe Reaktivität der bearbeiteten Borverbindungen Rücksicht zu nehmen. Ohne weiteres verwendbar sind gesättigte Kohlenwasserstoffe, wie z. B. Squalan, n-Hexadecan usw., die auf jeden Fall als inert angesehen werden können. Bei nicht zu hohen Temperaturen eignen sich auch Siliconöle als flüssige Phasen.

Abschließend ist zu dem oben Gesagten zu bemerken, daß die Boralkyle und auch die Borwasserstoffe thermisch nicht zu stark beansprucht werden dürfen, da die Alkyle des Bors schon bei relativ niedrigen Temperaturen Olefine abspalten (mit Ausnahme des BMe_3 und BAe_3):

$$R_2BCH_2CH_2R' \rightarrow BR_2H + CH_2{=}CHR'.$$

Es hat sich jedoch bei unseren Untersuchungen herausgestellt, daß derartige Spaltungsreaktionen für die gaschromatographische Untersuchung keine Rolle spielen.

Bevor wir nun zur Diskussion einiger ausgewählter Messungen übergehen, ist noch etwas zur Methodik zu sagen. Die Anwendung der Gaschromatographie auf relativ unbekannte Verbindungen bzw. Verbindungsgemische wird erschwert durch die beschränkten Möglichkeiten zur Identifizierung einer unbekannten Substanz, da das Retentionsvolumen als die vom Gaschromatographen gelieferte charakteristische Größe für eine Verbindung selbst bei Benutzung mehrerer Säulen nicht Information genug ist, um einen Peak einem bestimmten Stoff zuzuordnen. Die gängigen physikalischen Verfahren, die sich zur Unterstützung der Identifizierung von Stoffen auf gaschromatographischem Wege anbieten, sind die Infrarot- bzw. Raman- und die Massenspektrometrie. Da wir vorläufig Gaschromatographie nur im analytischen Maßstab, d. h. bei

einem gewöhnlichen Fraktometer mit Substanzmengen von etwa 1—10 μl betrieben haben, schied die normale Infrarot- und die Raman-Spektroskopie aus. Dagegen ist der Substanzbedarf der Massenspektrometrie so gering, daß die Kombination mit ihr sich als sehr glücklich erwies.

Die gemeinsame und wechselseitige Verwendung von Gaschromatographie und Massenspektrometrie bringt für beide Methoden wichtige Ergebnisse: Das Massenspektrum einer gaschromatographisch isolierten Reinsubstanz, repräsentiert durch die Fläche des zugehörigen Peaks, liefert mit der Molekülmasse (d. h. der Masse des unzerstörten Moleküls) und den charakteristischen Haupt-Bruchstückmassen die nötigen Identifizierungsgrößen.

Durch die gaschromatographische Trennung erhält man weiterhin die Massenspektren reiner Substanzen, die sonst wohl kaum erreichbar sind, so daß die quantitative Analyse im Bereich dieser neuen Substanzklassen ermöglicht wird.

Schließlich lassen sich die Eichfaktoren für die genaue quantitative Auswertung eines Chromatogramms gewinnen.

Durch die Arbeiten von R. Köster u. Mitarb. an unserem Institut standen einerseits zahlreiche interessante Verbindungen aus der organischen Borchemie zur Verfügung, andererseits kamen aus dieser Richtung natürlich Fragen an den Analytiker, deren Beantwortung, wie sich an den folgenden Beispielen zeigen wird, für beide Teile interessant war. Die Ergebnisse, welche die Massenspektren allein betreffen, also Angabe und Diskussion der vollständigen Spektren von organischen Borverbindungen, werden demnächst Gegenstand einer gesonderten Publikation sein.

Bortrimethyl

In Abb. 3 ist das Chromatogramm einer gasförmigen Probe, die überwiegend Bortrimethyl enthält, wiedergegeben. Die Ausgangsprobe war als erste Fraktion aus einem Reaktionsgemisch erhalten worden, das bei der thermischen Behandlung von $[B(C_2H_5)_2H]_2$ entsteht. In Reaktionen, über deren Verlauf an anderer Stelle von R. Köster berichtet werden wird, entstehen neben Boräthylverbindungen auch Bormethylverbindungen, was im folgenden durch kombinierte Anwendung von Gaschromatographie und Massenspektrometrie eindeutig nachgewiesen werden konnte. Die Bedingungen, unter denen das Chromatogramm in Abb. 3 gewonnen wurde, finden sich bei der Abbildung. Der schraffierte Hauptpeak, der etwa 88% der Gesamtfläche ausmacht, ist der von BMe_3. Zum Beweis, daß es sich tatsächlich um diese Verbindung handelt, wurde die der schraffierten Fläche des Chromatogramms entsprechende Substanzmenge in einem einfachen gläsernen Kühlfallensystem mit flüssiger Luft ausgefroren und nach Abpumpen des Heliums direkt in das Massenspektrometer eingelassen. Die Zeit, die die auszufrierende Substanz bei gegebener Strömungsgeschwindigkeit von der Wärmeleitfähigkeitszelle

bis zum Umschaltpunkt im Kühlfallensystem benötigte, wurde mit Hilfe eines kleinen Flämmchens, in das der Heliumstrom direkt am Umschaltpunkt durch einen Dreiwegehahn geleitet wurde, bestimmt. Das Auftreten des Bortrimethyls und jeder anderen Borverbindung überhaupt zeigt sich durch eine intensive Grünfärbung der Flamme an. Bei größeren Retentionszeiten bzw. Halbwertsbreiten der auszufrierenden

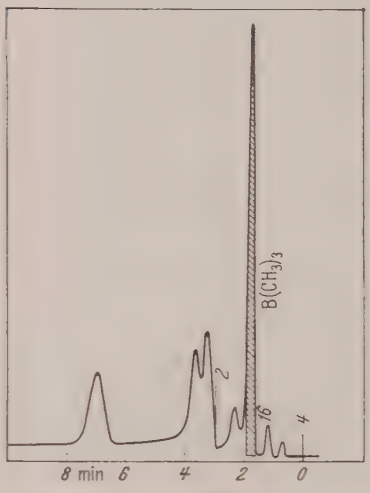


Abb. 3

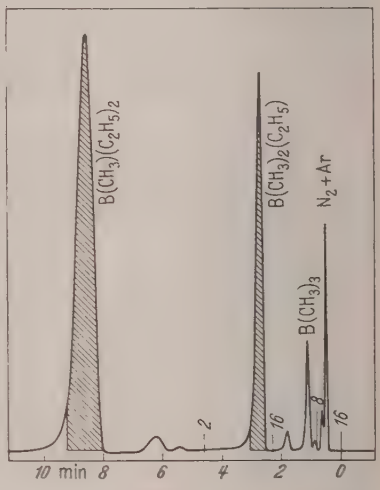


Abb. 4

Abb. 3. Chromatogramm eines $B(CH_3)_3$-angereicherten Produktes. Säule: 3 m Squalan (15 Gew.-% auf Sterchamol 0,2—0,3 mm); V (Strömungsgeschwindigkeit) 85 ml/min; t 20° C; angewandte Menge: 0,4 ml u. NN; Vorschub: 30 in/Std

Abb. 4. Chromatogramm von gemischten Bormethyläthylverbindungen. Säule: 3 m Squalan (15 Gew.-% auf Sterchamol 0,2—0,3 mm); V 85 ml/min; t 50° C; angewandte Menge 1,7 ml u. NN; Vorschub: 30 in/Std

Substanzen spielt allerdings die nur kurze Zeit, die die Substanz von der Wärmeleitfähigkeitszelle bis zum Umschaltpunkt benötigt, keine große Rolle (Größenordnung 5—20 sec).

Das Massenspektrum der ausgefrorenen Substanz zeigte, daß es sich eindeutig um reines Bortrimethyl handelte:

a) Der Molekülpeak (parent peak) hat die Masse 56 ($B^{11}Me_3$),

b) der Isotopenpeak 55 ($B^{10}Me_3$) zeigt im Verhältnis zur Masse 56 das richtige Isotopenverhältnis $B^{11} : B^{10} = 4$,

c) es treten keine höheren Massen auf als 56,

d) es treten die charakteristischen Bruchstückmassen 41 bzw. 40 (Ion BMe_2^+) mit B^{11} und B^{10} auf.

Das erhaltene Massenspektrum war als Eichspektrum für quantitative Messungen geeignet, denn es stimmte überein mit dem Massenspektrum eines reinen Bortrimethyls, das wir in diesem speziellen Fall in der Literatur gefunden haben[5].

Gemischte Bormethyläthylverbindungen

Nach der gleichen Reaktion, nach der das BMe_3 gewonnen war, erhält man auch Gemische von Bormethyläthylverbindungen, die wir nun mit Hilfe der gleichen Methode analysierten und die einzelnen Verbindungen identifizierten. Die Siedepunkte der zu analysierenden Substanzen lagen zwischen dem des BMe_3 von $-20°C$ und dem des BEt_3 (Et = Äthyl) von $+95°C$. Es wurde deswegen in der gleichen Squalansäule bei leicht erhöhter Temperatur von 50°C gearbeitet (siehe Abb. 4). Das Chromatogramm dieses Produktes zeigt die drei zu erwartenden Peaks von BMe_3, BMe_2Et und des $BMeEt_2$ neben einigen kleineren nicht identifizierten Peaks, die von Verunreinigungen herrühren. Die beiden gemischten Boralkyle (schraffierte Peaks) wurden einzeln und nacheinander in der schon erwähnten Kühlfallenvorrichtung ausgefroren und zur massenspektrometrischen Messung gebracht. Aus den beiden Massenspektren war folgendes abzulesen:

a) Molekülpeak BMe_2Et: 70 (B^{11}) bzw. 69 (B^{10}); Intensitätsverhältnis: 25,8 : 6,9; $BMeEt_2$: 84 (B^{11}) bzw. 83 (B^{10}).

b) Oberhalb der Molekülpeaks treten keine weiteren Massen auf.

c) Die Masse des BMe_3 tritt nicht mehr auf.

d) In beiden Massenspektren treten die erwarteten charakteristischen Bruchstückmassen BMe_2Et: 41 bzw. 40 von BMe_2^+; $BMeEt_2$: 69 bzw. 68 von BEt_2^+, 55 bzw. 54 von $BEtMe^+$ auf.

Mit Hilfe dieser Eichspektren war es möglich, quantitative Analysen von Bormethyläthylverbindungen bzw. von Gemischen dieser Verbindungen durchzuführen. Es zeigte sich, daß die Summe der ermittelten Prozentgehalte der einzelnen Verbindungen ziemlich genau 100 ergab, was ebenfalls für die Reinheit der gaschromatographisch isolierten Verbindungen sprach.

Komproportionierung von Bortrialkylen

Bei diesen Messungen war es klar geworden, wie wertvoll diese Methode für eine Analytik auf dem Gebiet der organischen Borverbindungen sein konnte. Die erzielten Erfolge regten uns an, auch andere Boralkyle mit verschiedenen Alkylgruppen am Bor, die wir nach unserer Methode isolierten, auf diese Weise zu identifizieren.

Zunächst sei aber einiges über die Bildung solcher „gemischter" Boralkyle gesagt:

Sie bilden sich beim Erhitzen der betreffenden einheitlichen Bortrialkyle, d. h. solchen mit gleichen Alkylgruppen, auf Temperaturen

oberhalb 100°C. Bei Raumtemperatur kann der Austausch der Alkylgruppen am Bor in Bortrialkylen bereits durch Zugabe geringer Mengen von Aluminiumalkylen (bis zu 5%) spontan ausgelöst werden[3].

Bisher war es mit den klassischen Methoden kaum möglich gewesen, gemischte Boralkyle voneinander und von den einheitlichen Boralkylen zu trennen, da — wie z. B. bei der fraktionierten Destillation — durch die Temperaturbeanspruchung eine Gleichgewichtsverschiebung, d.h. Rückaustausch zustande kommt. Das Gleiche gilt nicht für die Gaschromatographie, wie weiter unten gezeigt wird.

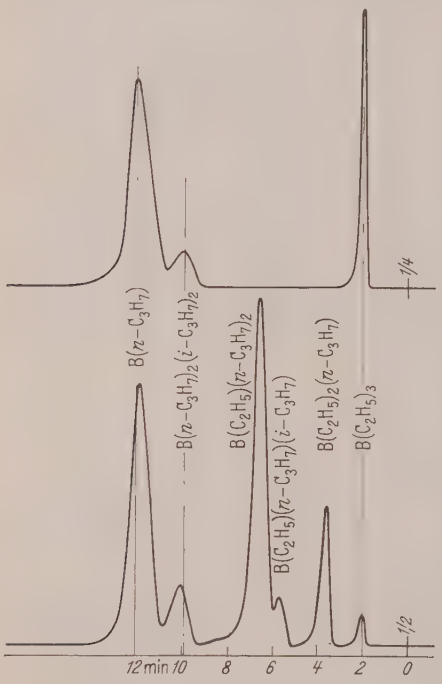


Abb. 5. Thermische Komproportionierung $B(C_2H_5)_3$ + $B(nC_3H_7)_3$; Säule: 1 m Siliconöl (Celite 545); V 100 ml/min; P_a (Säulenanfangsdruck) 0,8 atü; angewandte Menge 5 µl; t 80° C

Gemischte Boräthylpropylverbindungen

Ein Beispiel für eine thermische Komproportionierung findet sich in Abb. 5. Man sieht neben der Aufnahme der Ausgangsmischung von reinem Bortriäthyl und — wie wir glaubten — reinem Bortri-n-propyl die Aufnahme der gleichen Mischung nach mehrstündigem Erhitzen auf 140°C. In der unteren Aufnahme treten deutlich sichtbar zwei neue Peaks auf, die wir zunächst hypothetisch den Verbindungen $BEt_2(nPr)$ und $BEt(nPr)_2$ zuordneten. Wenn also nach dem Erhitzen die Komproportionierung der beiden einheitlichen Bortrialkyle zu den gemischten stattgefunden hat, so ist die Aufnahme der Ausgangsmischung als Beweis dafür zu werten, daß unter den Bedingungen der gaschromatographischen Trennung kein Alkylaustausch am Bor erfolgt.

Auf die Bedeutung der anderen, kleineren, in beiden Aufnahmen auftretenden Peaks, wird weiter unten eingegangen werden.

Abb. 6 enthält wiederum die Chromatogramme von Boräthyl- und propylverbindungen. Chromatogramm a) ist dasjenige der Ausgangsmischung, Chromatogramm b) dasjenige einer mit Aluminiumtriäthyl versetzten Probe der Ausgangsmischung nach der Zersetzung des

Aluminiumtriäthyls mit Wasser, bei der die Bortrialkyle bei Raumtemperatur bekanntlich nicht mit zersetzt werden; Chromatogramm c) zeigt vergleichsweise die Aufnahme einer Boräthylpropyl-Mischung, die auf thermischem Wege dargestellt worden ist. Die Identität der beiden Aufnahmen ist, was die Retentionszeiten der einzelnen Komponenten betrifft, vollkommen.

Auch in diesem Falle haben wir durch Ausfrieren und massenspektrometrische Analyse nachweisen können, daß es sich bei dem ersten Peak um das BEt_2 (nPr) und bei dem zweiten Peak um das BEt $(nPr)_2$ handelt. Beide Massenspektren waren frei von Verunreinigungen und zeigten die richtigen Molekülpeaks von 112 bzw. 111 und 126 bzw. 125 mit den richtigen Borisotopenverhältnissen.

Das Ausfrieren der beiden zuletzt genannten Verbindungen erforderte im Gegensatz zu den Verhältnissen bei den Bormethyläthylverbindungen besondere Vorkehrungen, da die Siedepunkte dieser Verbindungen zwischen 95°C (Siedepunkt des Bortriäthyls) und 160°C (Siedepunkt des Bortri-n-propyls) lagen. Es war zu befürchten, daß im kalten Teil des Chromatographen diese Verbindungen teilweise auskondensieren würden. Zur Behebung dessen wurden alle Leitungen des Chromatographen, die hinter der Zelle lagen, mit einer Heizwicklung versehen, die Temperaturen von bis zu 180°C (gemessen mit Thermoelementen) in den von Helium

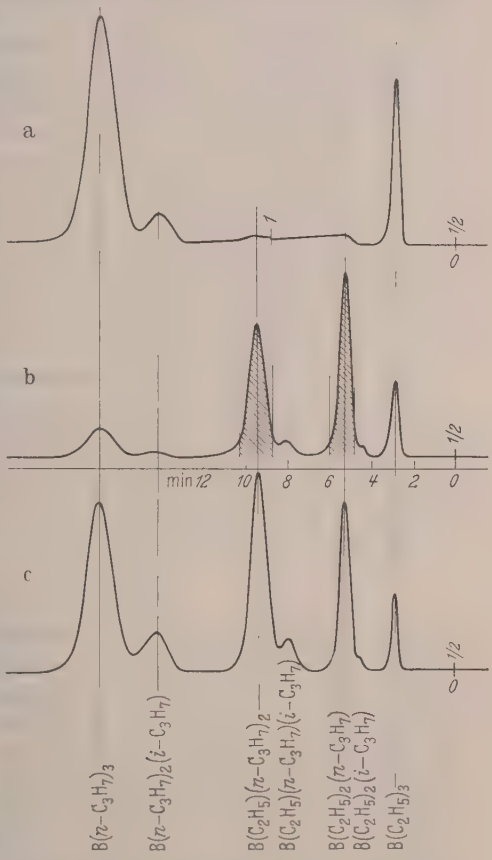
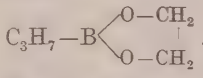


Abb. 6a—c
Aluminiumalkyl-katalysierte Komproportionierung $B(C_2H_5)_3 + B(nC_3H_7)_3$; a Ausgangsmischung, b katalytisch komproportioniertes Produkt, c thermisch komproportioniertes Produkt. Säule: 1 m Siliconöl (Chromosorb 0,3—0,4 mm); V 70 ml/min; P_a 0,36 atü; t 97°C; angewandte Menge: 5 µl; ausgefroren: schraffierte Flächenanteile; Vorschub: 30 in/Std

durchströmten Leitungen zu erreichen gestattete. Außerdem konnte in dem Kühlfallensystem nicht mehr mit Glashähnen gearbeitet werden, da Hahnfette bei diesen Temperaturen gegen den Angriff von Boralkylen nicht beständig waren. Wir benutzten deswegen ein Mehrwegeventil mit Teflondichtungen zur Umschaltung des Heliumstromes auf die Kühlfalle. Die Kühlfalle selbst, die aus einem einfachen kurzen U-Rohr bestand, wurde über eine Silicon-Gummiplatte mit der Austrittsöffnung des Chromatographen, die mit einer Spritzennadel versehen war, verbunden. Die andere Seite dieser Kühlfalle war ebenfalls durch eine Spritzennadel abgeschlossen, deren Öffnung durch Aufstecken eines Silicon-Gummistücks luftdicht verschlossen werden konnte, andererseits aber auch nach dem gleichen Prinzip den Anschluß an ein Massenspektrometer ermöglichte. Trotz mehrmaligen Durchstechens blieben solche Silicon-Gummidichtungen durchaus hochvakuumdicht, so daß die Kühlfalle für Operationen am Massenspektrometer sich weiter bewährte und auch niemals Luft oder Feuchtigkeit eindringen konnte.

Gemischte Bortripropyle

Sowohl in Abb. 5 wie auch in Abb. 6 treten neben den Bor-n-propylpeaks weitere Peaks mit jeweils kleineren Retentionszeiten auf, deren Zuordnung uns zunächst einiges Kopfzerbrechen gemacht hat. Der Anstoß für die Lösung dieses Problems kam allerdings von einem Chromatogramm der Verbindung



Wir erhielten neben dem dieser Substanz zuzuordnenden Hauptpeak immer einen weiteren Peak mit kleinerer Retentionszeit (etwa 20% der Gesamtmenge), dessen Existenz zunächst aus der vorgenommenen Darstellungs- und Reinigungsmethode nicht gedeutet werden konnte. Wir kamen dann schließlich doch darauf, daß es sich wohl um die entsprechende Isopropylverbindung handeln könne und brachten die Substanz nach ihrer Isolierung hinter dem Gaschromatographen zur massenspektrometrischen Messung. Das Massenspektrum zeigte den gleichen Molekülpeak wie die n-Propylverbindung und unterschied sich nur in den relativen Intensitäten einiger Bruchstückmassen, hindeutend auf Isomerien im Propylrest. In diesem Augenblick erinnerten wir uns eines nach der Reaktion

$$BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2 + 3\,MgBr(iC_3H_7) = B(iC_3H_7)_3 + 3\,MgBrF + O(C_2H_5)_2$$

dargestellten Bortri-isopropyls, von dem wir ein Gaschromatogramm herstellten, welches in Abb. 7 oben wiedergegeben ist. Überraschenderweise zeigt dieses Chromatogramm nicht wie erwartet einen, sondern vier Peaks. Der Vergleich mit dem ebenfalls in Abb. 7 wiedergegebenen

Chromatogramm eines Bortri-n-propyls zeigt, daß die beiden hinteren Peaks der Isopropylaufnahme die gleichen Retentionszeiten haben wie die beiden Peaks des Bortri-n-propyls. Dieser Befund veranlaßte uns zu der Annahme, daß es sich bei den vier Peaks des Isopropyl-Chromatogramms um die vier möglichen Typen von Bortripropylverbindungen mit gleichartigen und verschiedenen Propylresten handelt.

$$B(iC_3H_7)_3 \quad B(iC_3H_7)_2(nC_3H_7) \quad B(iC_3H_7)(nC_3H_7)_2 \quad B(nC_3H_7)_3 .$$

Unter den angewandten Bedingungen (Destillation unter Atmosphärendruck) der Darstellung des Bortri-i-propyls hatte demnach bereits eine Umlagerung der i-Propylgruppierung in die n-Propylgruppierung stattgefunden. Dagegen besaß ein Bortri-n-propyl, das durch Umsetzung von Bortrioxyd mit Aluminiumtri-n-propyl nach der Boroxolmethode[4] dargestellt worden war:

$$2\,Al(nC_3H_7)_3 + B_2O_3 \rightarrow 2\,B(nC_3H_7)_3 + Al_2O_3$$

einen gewissen Anteil an i-Propylgruppen. Dieser konnte sowohl aus einem i-Propylgehalt des Aluminiumtri-n-propyls als auch durch thermische Beanspruchung bei den präparativen Operationen entstanden sein. Mit einem i-Propylgruppengehalt von etwa 1% muß schon im Aluminiumtri-n-propyl gerechnet werden, da bei dessen Darstellung die Anlagerung des Aluminiumhydrids an das Propen zu einem gewissen, bisher nur geschätzten Prozentsatz auch zur i-Propylgruppierung führen kann[2a,8].

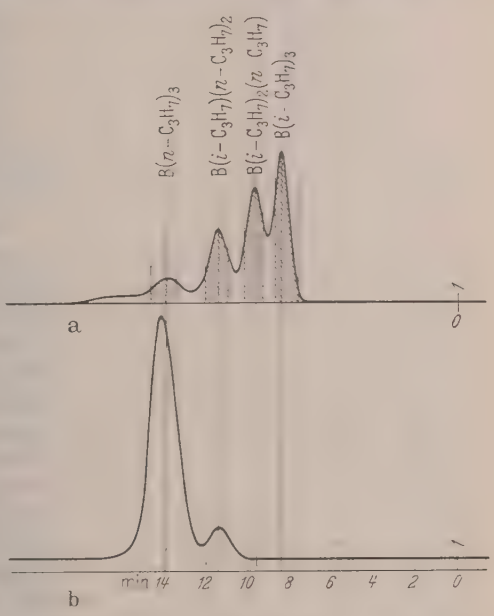


Abb. 7a u. b
Chromatogramme von Bortripropylverbindungen. Säule 1 m Squalan (Chromosorb 0,3—0,4 mm); V 100 ml/min; P_a 0,4 atü; angewandte Menge: 5 ml; Vorschub 30 in/Std; ausgefroren; schraffierte Flächenanteile; t 82° C

Das oben erwähnte Bor-i-propyl-n-propylpräparat wurde dann durch Binger[1] thermisch behandelt, d.h. mehrere Stunden auf den Siedepunkt von etwa 150°C erhitzt, wobei die von McCusker[2] kürzlich beschriebenen Umlagerungen gaschromatographisch einwandfrei nachgewiesen wurden.

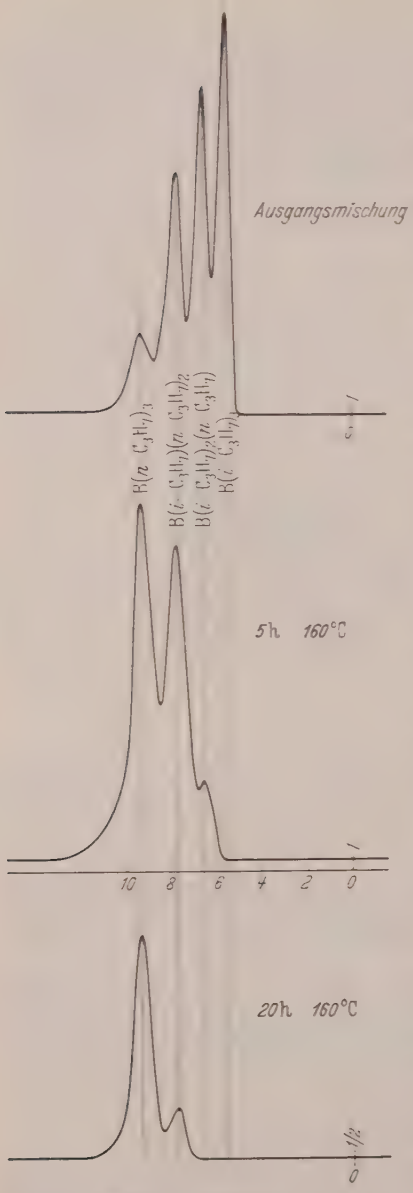


Abb. 8. Thermische Umwandlung $B(iC_3H_7)_3 \rightarrow B(nC_3H_7)_3$. Säule: 1 m Siliconöl (Celite 545) V 80 ml/min; P_a 0,6 atü; t 80° C; angewandte Menge: 2—5 μl; Vorschub: 30 in/Std

Abb. 8 zeigt die Chromatogramme des thermisch behandelten Bortri-i-propyls nach 5 Std und nach 18 Std im Vergleich mit dem des Ausgangsproduktes. Schon nach 5 Std Erhitzen zeigt sich, daß das Bortri-i-propyl (iii) bereits völlig und das Bordi-i-propyl-mono-n-propyl (iin) bis auf eine kleine Menge verschwunden war, während das Bordi-n-propyl-mono-i-propyl (inn) und das Bortri-n-propyl (nnn) stark zugenommen hatten. Nach 18 stündigem Erhitzen waren auch das iin und inn fast vollständig in nnn umgewandelt bis auf einen Gehalt von etwa 10% an inn, der einem Gleichgewicht entsprechen muß, denn es ist uns bisher nicht gelungen, den Gehalt an inn auf unter 7% herunterzudrücken. Das erklärt auch, wieso in allen unter Normaldruck destillierten Bor-n-propyl-verbindungen ein gewisser Gehalt an i-Propylgruppen auftritt, wie es die verschiedenen oben gezeigten Chromatogramme veranschaulichen.

Wir haben uns nun dafür interessiert, ob auch durch massenspektrometrische Analyse dieser Befund erhärtet werden konnte. Zu diesem Zweck haben wir nach dem oben beschriebenen Verfahren die vier Peaks des vermeintlichen Bortri-i-propyls so ausgefroren, daß wir möglichst reine Komponenten für die massenspektrometrische Messung erhielten. Tatsächlich zeigten sämtliche 4 Substanzen

den gleichen Molekülpeak von 140 und die gleichen Hauptbruchstückmassen, wie sie allen vier möglichen Bortripropylverbindungen zukommen. Außerdem ordnen sich die auf Masse 41 bezogenen relativen Intensitäten von n n i und n i i stetig zwischen die Werte von n n n und i i i ein (siehe Tab. 1).

Tabelle 1

Relative Intensitäten der Molekül- und einiger wichtiger Bruchstückmassen der reinen und gemischten Bor-n-propyl- bzw. Bor-isopropyl-Verbindungen

Masse	41	55	97	140
n n n*	100	20,5	51,0	1,39
n n n**		19,0	47,6	1,32
n n i	100	16,8	22,1	1,07
n i i	100	8,5	10,2	0,87
i i i	100	2,7	9,6	0,84

* Ausgefrorenes Bortri-n-propyl.

** Gleichgewichtsmischung: n n n mit etwa 10% i n n.

Wir sahen uns also in unseren Annahmen durch die massenspektrometrischen Messungen bestätigt. Es wird auch klar, um welche Verbindungen es sich bei den auf den Abb. 5 u. 6 (S. 292 293) in den Chromatogrammen der Boräthyl-propyl-Verbindungen bei den zunächst nicht zuzuordnenden kleinen Peaks handelt. Wenn das Ausgangsbortri-n-propyl (siehe Ausgangsmischung Abb. 5 u. 6, Peak Nr. 2) etwa 10% an inn enthielt, so mußten in den ausgetauschten Mischungen neben den Verbindungen $B(nPr)_2Et$ und $BnPr(Et)_2$ (Pr = Propyl) die entsprechenden Verbindungen mit einer Isopropylgruppe:

$$B(nPr)\,(iPr)Et \quad \text{und} \quad B(iPr)\,(Et)_2$$

auftreten, was in allen Chromatogrammen, die wir von derartigen Verbindungen herstellten, der Fall war.

Weitere gemischte Bortrialkyle

Ähnliche Austauschversuche haben wir auch mit Bortriäthyl und Bortri-i-butyl vorgenommen. Die erhaltenen Fraktogramme sind in Abb. 9 wiedergegeben. Wir haben in Analogie zu den Verhältnissen bei den Borpropylverbindungen auch bei den Bor-i-butylverbindungen nach den entsprechenden isomerisierten Verbindungen, d.h. den Bor-t-butylverbindungen gesucht. Ob die zwischen den zu erwartenden Peaks der ausgetauschten Verbindungen auftretenden kleinen Peaks in dieser Hinsicht zu deuten sind, scheint fraglich und erfordert weitere Arbeiten auf diesem Gebiet.

In Abb. 10 ist ein etwas komplizierter Fall einer durch Aluminiumalkyle katalysierten Komproportionierung dargestellt. Das obere Chromatogramm wurde mit einem Gemisch aus 4 Boralkylen, nämlich dem

Bortriäthyl, Bortripropyl, Bortri-i-butyl und Bortri-n-butyl aufgenommen. Das untere Chromatogramm wurde nach der katalytischen Behandlung mit Aluminiumtriäthyl aufgenommen, und zwar zur Erhöhung des Trenneffektes bei etwas niedrigerer Temperatur. Es ist zu sehen, daß sich zahlreiche neue gemischte Boralkyle gebildet haben, deren Trennung und Identifizierung wahrscheinlich nur auf gaschromatographischem Wege möglich ist. Man sieht, daß die Chemie der organischen Borverbindungen dem Analytiker ähnliche Aufgaben wie die der Kohlenwasserstoffe stellen kann.

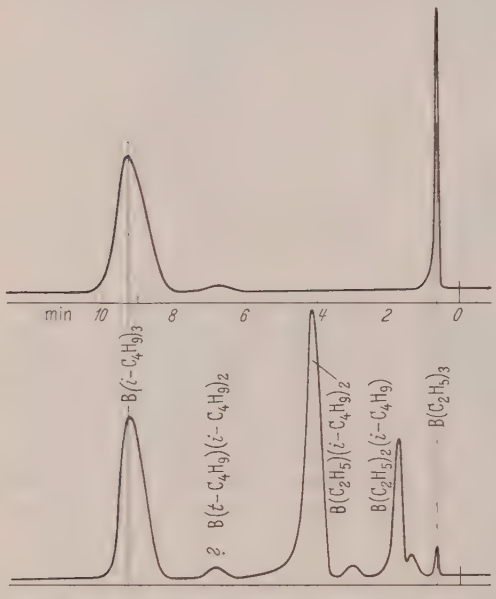


Abb. 9. Thermische Komproportionierung $B(C_2H_5)_3 + B(iC_4H_9)_3$. Säule: 1 m Siliconöl (Celite 545); V 100 ml/min; P_a 0,8 atü; angewandte Menge: 5 μl; Vorschub: 1200 mm/Std; t 80° C

In Abbildung 11 sind noch einige ausgewählte Chromatogramme von cyclischen Boralkylen wiedergegeben, die zeigen, wie nützlich die Gaschromatographie auf diesem Gebiet ist. Interessant ist z. B. an dem Fraktogramm b), daß die cyclische Verbindung die höhere Retentionszeit (entsprechend natürlich auch den höheren Siedepunkt) als das nichtcyclische Bortriäthyl hat. Diesentspricht genau den Verhältnissen bei den vergleichbaren Kohlenwasserstoffen. Das Fraktogramm c) zeigt wiederum den oben ausführlich dargelegten Befund, daß neben der n-Propylverbindung immer die entsprechende i-Propylverbindung vorhanden ist. Zugleich konnte leicht ein Gehalt an Bortri-n-propyl festgestellt werden, was wohl nur auf gaschromatographischem oder massenspektrometrischem Wege möglich ist. Ob es sich bei dem Fraktogramm d) bei den kleinen Peaks um die entsprechende t-Butylverbindung handelt, haben wir bisher noch nicht endgültig geklärt.

Wir hoffen jedoch gezeigt zu haben, daß die kombinierte und wechselseitige Anwendung physikalischer Verfahren auf dem Gebiet der organischen Borverbindungen zu Ergebnissen geführt hat, die mit klassischen Analysenverfahren wenn überhaupt, so doch nur unter Schwierigkeiten zu erhalten gewesen wären.

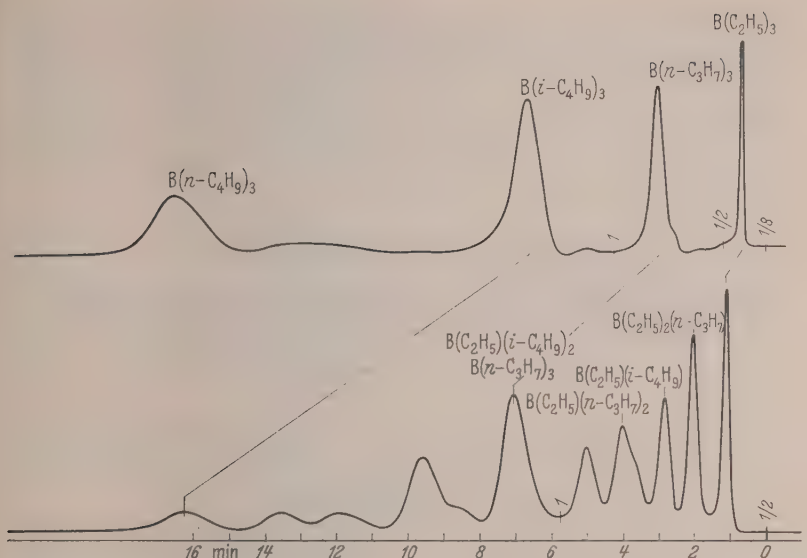


Abb. 10. Aluminiumalkyl-katalysierte Komproportionierung von $B(C_2H_5)_3 + B(nC_3H_7)_3 + B(iC_4H_9)_3 + B(nC_4H_9)_3$. Säule: 1 m Siliconöl (Chromosorb 0,3—0,4 mm); obere Kurve V 95 ml/min, untere Kurve V 100 ml/min; P_e 0,5 atü; obere Kurve t 125° C, untere Kurve t 97° C; nagewandte Menge: 10 μl

Tabelle 2. *Retentionszeitverhältnisse einiger Bortrialkyle*

1.		2.		3.	
$B(CH_3)_3$	1,00	$B(C_2H_5)_3$	1,00	$B(C_2H_5)_3$	1,00
$B(CH_3)_2(C_2H_5)$	2,41	$B(C_2H_5)_2(n\text{-}C_3H_7)$	1,85	$B(C_2H_5)_2(i\text{-}C_4H_9)$	2,52
$B(CH_3)(C_2H_5)_2$	7,55	$B(C_2H_5)(n\text{-}C_3H_7)_2$	3,45	$B(C_2H_5)(i\text{-}C_4H_9)_2$	5,93
$B(C_2H_5)_3$	22,90	$B(n\text{-}C_3H_7)_3$	6,32	$B(i\text{-}C_4H_9)_3$	13,01
4.		**5.**		**6.**	
$B(C_2H_5)_3$	1,00	$B(i\text{-}C_3H_7)_3$	1,00	$B(C_2H_5)_3$	1,00
$B(C_2H_5)_2(i\text{-}C_3H_7)$	1,61	$B(i\text{-}C_3H_7)_2(n\text{-}C_3H_7)$	1,15	$B(n\text{-}C_3H_7)_3$	4,69
$B(C_2H_5)(n\text{-}C_3H_7)(i\text{-}C_3H_7)$	2,96	$B(i\text{-}C_3H_7)(n\text{-}C_3H_7)_2$	1,36	$B(i\text{-}C_4H_9)_3$	10,40
$B(n\text{-}C_3H_7)_2(i\text{-}C_3H_7)$	5,33	$B(n\text{-}C_3H_7)_3$	1,65	$B(n\text{-}C_4H_9)_3$	25,86

	t °C	V ml He/min
1. Säule: 3 m Squalan (Sterchamol 0,2—0,3 mm)	50	85
2. Säule: 1 m Squalan (Chromosorb 0,3—0,4 mm)	100	90
3. Säule: 1 m Squalan (Chromosorb 0,3—0,4 mm)	120	73
4. Säule: 1 m Squalan (Chromosorb 0,3—0,4 mm)	100	90
5. Säule: 1 m Squalan (Chromosorb 0,3—0,4 mm)	82	80
6. Säule: 1 m Silicon (Chromosorb 0,3—0,4 mm)	125	90

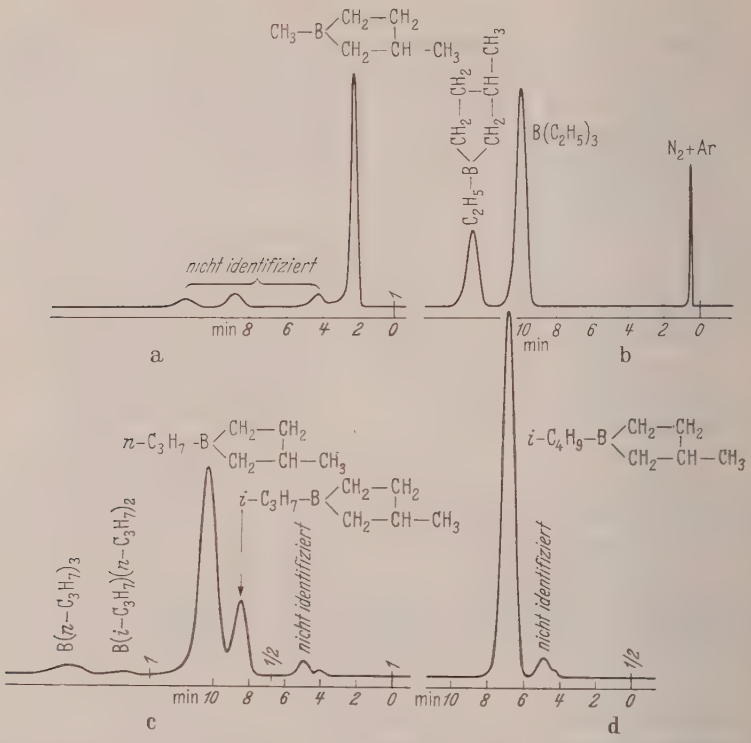


Abb. 11a—d. Chromatogramme von cyclischen Boralkylen. a Säule: 1 m Siliconöl (Chromosorb 0,3—0,4 mm); V ~120 ml/min; P_a 0,35 atü; angewandte Menge: 5 µl; t 100° C. b Säule: 3 m Squalan (Sterchamol 0,2—0,3 mm); V 100 ml/min; P_a 1,1 atü; angewandte Menge: 0,3 ml u. NN; t 80° C. c Säule: 1m Squalan (Chromosorb 0,3—0,4 mm); V ~120 ml/min; P_a 0,8 atü; angewandte Menge: 5 µl; t 90° C. d Säule: 1 m Squalan; V ~120 ml/min; P_a 0,5 atü; angewandte Menge: 5 µl; t 80° C

Wir möchten nicht versäumen, auch an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. K. Ziegler sehr herzlich für seine stete Förderung und Unterstützung zu danken.

Literatur

[1] Binger, P. (Mülheim-Ruhr): Diss. T. H. Aachen 1959. — [2] Die erste Mitteilung über Isomerisation der Alkylgruppen am Bor stammt von G. F. Hennion, P. A. McCusker, E. C. Ashby and A. J. Rutkowski: 130. ACS-Meeting Sept. 1956, Abstracts of Papers S. 53— o. — G. F. Hennion, P. A. McCusker, E. C. Ashby and A. J. Rutkowski: J. Amer chem. Soc. **79**, 5190 (1957). — G. F. Hennion, P. A. McCusker and J. V. Marra: J. Amer. chem. Soc. **81**, 1768 (1959). — Über derartige Umwandlungen berichten auch H. C. Brown and B. C. Subba Rao: J. org. Chemistry **22**, 1137 (1957). — [2a] Nachweis der Isomerisation von Alkylgruppen am *Aluminium* vgl.: L. I. Zakharkin, O. Ju. Oklobystin: Izv. Akad. Nauk S.S.S.R. **1958**, 1278; ref. in: Chem. Abstracts **53**, 4115 d (1959). — [3] Köster, R., u. G. Bruno: [Unveröffentlicht, vgl. Diss. Bruno, (Mülheim-Ruhr); T.H. Aachen 1958.] — [4] Köster, R.: Angew. Chem. **70**, 371 (1958). — Liebigs Ann. Chem. **618**,

31 (1958). — [5] Law, R. W., und J. L. Margrave: J. chem. Physics **24**, 1084 (1956). — [6] Schomburg, G.: diese Z. **164**, 147 (1958). — [7] Tenney, H. M., und R. J. Harris: Analyt. Chemistry **29**, 317 (1957). — [8] Ziegler, K.: Angew. Chem. **64**, 323, 324 (1952); **68**, 721, 724 (1956).

Anschrift des Verfassers: Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr, Kaiser-Wilhelmplatz 1

Aus dem Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz

Radio-Gaschromatographie von neutronenbestrahlten Alkylhalogeniden und die Identifizierung von Rückstoß-Reaktionsprodukten

Von

W. Herr, F. Schmidt* und G. Stöcklin*

Mit 8 Textabbildungen

(Eingegangen am 29. April 1959)

Die Verwendbarkeit der Radiogaschromatographie als analytisches Verfahren soll hier am Beispiel der Auftrennung, Identifizierung und quantitativen Bestimmung der Rückstoßreaktionsprodukte von neutronenbestrahltem n-Propylbromid gezeigt werden. Wir verwenden den Kernprozeß $^{81}Br\,(n,\gamma)\,^{82}Br$, der zur Entstehung von Radiobrom mit einer Halbwertszeit von 36 Std führt.

Bekanntlich fanden Szilard u. Chalmers[6], daß bei der Bestrahlung von Äthyljodid mit thermischen Neutronen ein Teil der erzeugten ^{128}J-Atome durch wäßrige Extraktion abgetrennt werden kann. Der restliche Teil der Radioaktivität verbleibt jedoch in der organischen Bindung. Eine Abschätzung des Betrages der Rückstoßenergie, die der Kern nach dem Einfang eines Neutrons mitbekommt, zeigt aber, daß mit großer Wahrscheinlichkeit primär alle chemischen Bindungen der betroffenen Halogenatome gelöst worden sind, und daß folglich eine Wiederverknüpfung stattgefunden hat. Der maximale Betrag der Rückstoßenergie beträgt für ein ^{82}Br-Atom etwa 170 eV. Man bezeichnet nun den Teil der radioaktiven Rückstoßatome, welcher in der organischen Phase verbleibt, bzw. wieder eine organische Bindung eingegangen ist, als *Retention*. Der restliche Teil der ^{82}Br-Aktivität ist dann anorganischer Natur.

Untersucht man die Zusammensetzung der Retention eines neutronenbestrahlten Alkylhalogenids, so stellt sich heraus, daß nicht nur die Ausgangsmoleküle Träger der Aktivität sind, sondern daß auch eine ganze Reihe weiterer, chemisch sehr verwandter, nun radioaktiv markierter

* Teil der Dissertationen, Mainz 1959.

Verbindungen neu entstanden ist. Diese Verbindungen sind das Ergebnis unkonventioneller Reaktionen, die das energiereiche Rückstoßatom während seines Bremsweges einleitet und eingeht.

Zur Deutung des Reaktionsgeschehens während der Bestrahlung sind mehrere Modellvorstellungen entwickelt worden. Wir verweisen auf die Aufsätze von J. E. Willard[7]. Es kann hier nur angedeutet werden, daß es sich in erster Linie um elastische und unelastische Stoßmechanismen handelt, bei denen die hochenergetischen Rückstoßatome ihre Energie verlieren und dabei gleichzeitig chemische Bindungen aufspalten und sich schließlich zum Teil mit den von ihnen erzeugten Fragmenten wieder verknüpfen. Es konnte schon früh nachgewiesen werden, daß kleine Zusätze zu einem zu bestrahlenden Halogenalkyl den Betrag und die Zusammensetzung der Retention außerordentlich stark verändern können. So setzt z. B. zugegebenes elementares Brom die Retention eines Alkylhalogenids sehr stark herab, d. h. das zugesetzte Brom reagiert seinerseits mit den entstandenen, organischen Radikalen und vermindert damit die Chance, daß das Rückstoßbrom mit organischen Radikalen und Fragmenten zur Kombination kommt. Solche Stoffe werden als „*scavenger*" = Radikalfänger bezeichnet. Im Jahre 1939 fanden Lu u. Sugden[5], daß auch Phenole und vor allem organische Stickstoffbasen einen starken scavenger-Effekt ausüben.

Soviel nur über die Grundzüge der sogenannten „*hot atom chemistry*".

Gaschromatographische Methoden zur Untersuchung von Rückstoßreaktionen verwendeten wohl zuerst J. E. Willard u. Mitarb.[2,3].

Experimentelles

Die folgenden Anforderungen wurden von uns in technischer und apparativer Hinsicht an die gaschromatographische Analyse neutronenbestrahlter Alkylhalogenide gestellt:

1. Die Substanzmenge sollte nicht mehr als 10—15 mg n-Propylbromid betragen. Hierbei werden die durch rückstoßchemische Umsetzungen neu entstehenden trägerfreien Verbindungen je nach den Bestrahlungsbedingungen nur in Mengen von 10^{-8} bis 10^{-11} g/g entstehen. Während der Siedepunkt der Ausgangssubstanz 71°C ist, liegen die Siedepunkte der zu erwartenden ^{82}Br-markierten Folgeprodukte in einem Temperaturbereich von etwa 4—180°C.

2. Da die Mengen der neuen Verbindungen im allgemeinen weit unter der Erfassungsgrenze normaler Anzeigegeräte der Gaschromatographie lagen, war es nötig, einen möglichst empfindlichen, kontinuierlich arbeitenden Strahlendetektor anzubringen.

3. Es war weiterhin erforderlich, die Proben in geschlossenen Quarzampullen zu bestrahlen und diese in den Analysengang so einzuschleusen, daß auch leicht flüchtige Reaktionsprodukte quantitativ erfaßt wurden.

4. Das Trennverfahren sollte rasch arbeiten, um eine möglichst große Anzahl von Experimenten mit je einer Reaktor-„Bestrahlungseinheit" durchsetzen zu können. Dieser Gesichtspunkt ist außerdem für die Trennung relativ kurzlebiger Aktivitäten von Bedeutung.

Es wurden daher kleine n-Propylbromid-Proben (im flüssigen Zustand) in abgeschmolzenen Mikro-Quarzampullen (von je 10—20 μl Inhalt) einem Neutronenfluß* von $2{,}6 \cdot 10^{11}$ n/cm^2 · sec ausgesetzt. Die begleitende γ-Strahlung betrug etwa 10^5 r/Std.

Zur Reinigung wurde das n-Propylbromid (Schuchardt) 3mal über eine 30 cm-Vigreux-Kolonne destilliert und anschließend auf eine Al_2O_3-Säule gegeben. Die gaschromatographische Reinheitsprüfung zeigte dann Verunreinigungen nur noch in der Größenordnung von 100 ppm. Die von Chien u. Willard [1] angegebene Ozon- und H_2SO_4-Reinigung zur Entfernung von Olefinspuren führt zwar zu etwas tieferen Werten der Gesamtretention. Da aber die relative Änderung der Retention durch den Zusatz aromatischer Amine (nach unseren Messungen) von dem angewandten Reinigungsverfahren weitgehend unabhängig ist und uns nur diese relative Änderung interessierte, verzichteten wir zunächst auf diese zeitraubende Reinigungsmethode. Doch ist es wichtig darauf hinzuweisen, daß für vergleichende Messungen der Retention immer ein und dasselbe Reinigungsverfahren anzuwenden ist.

Eine gaschromatographische Aufgliederung der retendierten ^{82}Br-Aktivität wurde unter folgenden Bedingungen erreicht:

Stationäre Phase: 30% Trikresylphosphat auf Sterchamol 0,5;
Säulenlänge: 6,4 m;
Arbeitstemperatur: 120°C;
Trägergas: H_2, etwa 80 ml/min;

Substanzaufgabe: Zur quantitativen Einschleusung von gasförmigen und flüssigen Substanzen in Ampullen wurde eine spezielle Aufgabe entwickelt.

Abb. 1 zeigt die apparative Gesamtübersicht, Abb. 2 einen Aufriß der Aufgabevorrichtung für Ampullen. Sie ist in eine kommerzielle Gaseinlaßvorrichtung an Stelle des Gasdosierrohres eingebaut (Gesamtübersicht Abb. 1) und wird vom Trägergas von oben nach unten durchströmt. Ihr Gesamtvolumen ohne Einsatz beträgt etwa 60 ml. Die Ampullen werden in den herausnehmbaren inneren Einsatz 1 gebracht, der am unteren Ende mit einer Siebplatte versehen ist. Die Aufgabe wird mit Hilfe des gasdichten Schnellverschlusses 2 verschlossen und die Luft ausgespült. Die Ampulle wird durch Anziehen der über Simmerringe gedichteten Wellen 4 zertrümmert. Durch Zurückdrehen der Schrauben

* Die Neutronenaktivierungen wurden für uns freundlicherweise in Saclay (Frankreich) im Reaktor EL 2 vorgenommen.

wird der Einsatz mit Hilfe der eingebauten Federn *a*, *b* wieder auseinandergedrückt und somit dem Trägergas freien Durchgang gewährt. Der Inhalt wird nun durch Öffnen des Hahnes in den Strömungsgang eingespült. Die Aufgabe kann durch die Kammerheizung geheizt werden.

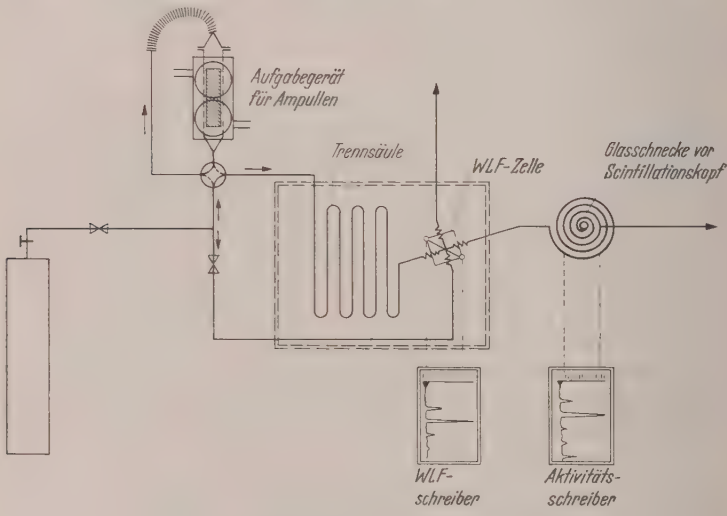


Abb. 1. Gesamtübersicht zur Radio-Gaschromatographie

Kontinuierliche Radioaktivitätsmessung

Die synchrone Messung von Wärmeleitfähigkeit und Radioaktivität erfolgt nun auf die Weise, daß das aus dem Gaschromatographen austretende Gas einem Strahlendetektor, der ein Zählrohr oder ein Scintillationskristall sein kann, über eine Capillare zugeleitet wird. Dabei ist Sorge getragen, daß die zeitliche Verzögerung in der Anzeige der beiden Detektoren Wärmeleitfähigkeitszelle und Strahlungsnachweisgerät relativ zur Wanderungsgeschwindigkeit der Fraktionen klein ist. Dieser Zeitunterschied beträgt nur maximal 3 sec.

Es wurde zunächst ein Gasdurchflußzählrohr (Abb. 3) benutzt, durch dessen Zählvolumen eine dünnwandige Glascapillare geführt war, deren Inhalt etwa 1 ml betrug. Da es sich bei unseren Experimenten um den Nachweis eines relativ energiereichen γ-Strahlers handelte, machte eine kontinuierliche Strahlenmessung keine besonderen Schwierigkeiten. Beim Zählrohr sollte jedoch berücksichtigt werden, daß neben den Fraktionen geringer ^{82}Br-Aktivität auch die Hauptfraktion mit einer um den Faktor 100—1000 höheren Aktivität quantitativ erfaßt werden soll. Das maximale zeitliche Auflösungsvermögen eines Zählrohres beträgt jedoch

nur etwa 10^{-4} sec, so daß beim Durchgang der Hauptfraktion von hoher induzierter Aktivität das Zählrohr überlastet und beschädigt werden kann.

Schwieriger ist die Messung schwacher β-Strahler wie ^{14}C und ^{3}H. Hier läßt sich mit Erfolg ein Zählrohr verwenden, durch dessen empfindliches Zählvolumen Eluiergas (Helium) und Zählgas (Methan) gleichzeitig in einem bestimmten Mischungsverhältnis geleitet wird[8].

Die Verwendung eines Scintillationszählers (Abb. 4) erwies sich für unsere Reihenuntersuchungen als geeigneter und weniger störanfällig. Wir benutzten einen 2,5 inches NaJ (Tl)-Kristall (10stufiger Multiplier, Du Mont Nr. 6363). Das zeitliche Auflösungsvermögen lag hier bei etwa 10^{-8} sec. Das austretende Eluiergas wurde einer 10 ml fassenden dünnwandigen Glasspirale zugeleitet, die direkt auf dem Scintillationskopf auflag.

Die Empfindlichkeit des Strahlennachweises ist von mehreren Faktoren abhängig, sie wird unter anderem durch die Verweilzeit einer radioaktiven Gasfraktion im Zählrohr bzw. in der Spirale vor dem Kristall bestimmt.

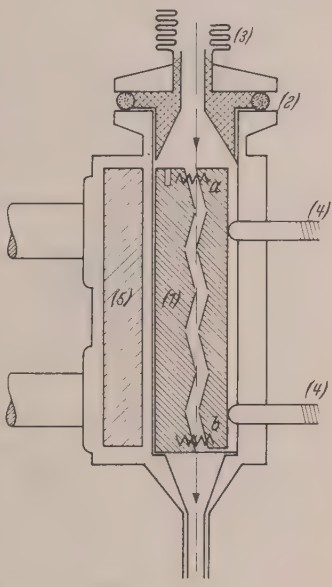


Abb. 2. Aufgabevorrichtung für Ampullen. *1* Einsatz, *2* gasdichter Schnellverschluß, *3* Tombak-Schlauch, *4* über Simmeringe gedichtete Wellen, *5* Kammerheizung

Die Zahl der registrierten Teilchen N einer gegebenen Gasfraktion vom Volumen V ist zunächst proportional der vorhandenen absoluten Aktivität A dieser Fraktion sowie dem zur Messung gelangenden Volumen v der Spirale bzw. des Zählrohres. Weiterhin ist sie umgekehrt proportional der Strömungsgeschwindigkeit f des Eluiergases:

$$N = A \frac{v}{f} g .$$

Der Faktor g ist der Zählausbeute-Faktor. Mit Hilfe dieser Gleichung lassen sich absolute und relative Aktivitäten errechnen. Die Radioaktivität erscheint als peak mit annähernd Gaußscher Form.

Hinsichtlich der Auflösung der Radioaktivitätsanzeige zweier benachbarter Fraktionen gilt, daß das aktive Zählvolumen des Zählrohres bzw. der Spirale vor dem Kristall stets klein sein sollte gegenüber dem Volumen der wandernden Fraktionen. Andererseits wird dadurch die Zahl

der registrierten Teilchen N und die Nachweisempfindlichkeit herabgesetzt. Je nach den Versuchsbedingungen wird man Kompromisse eingehen müssen und versuchen, optimale Strömungsgeschwindigkeit und optimales aktives Volumen zu finden.

Abb. 3. Gasdurchflußzähler 20th Century

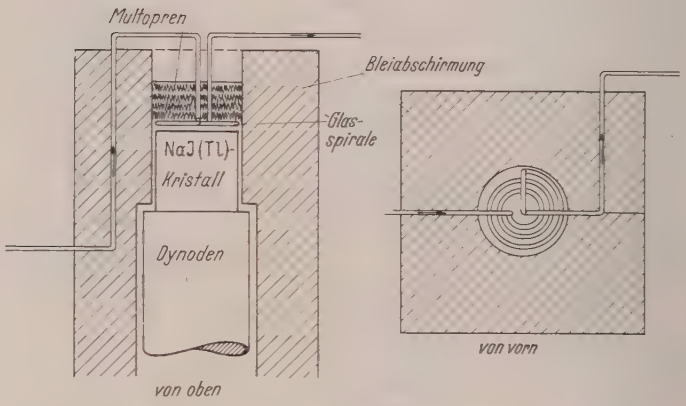


Abb. 4. Anordnung zur γ-Scintillationszählung

Die durchschnittliche Zählrate R (Teilchen/sec) während des Durchganges des aktiven peaks ist dann

$$R = \frac{A \cdot v}{\Gamma} g .$$

Die Größen N und R bestimmen also die Empfindlichkeit der kontinuierlichen Strahlenmessung bei einer gaschromatographischen Trennung.

Abb. 5 zeigt zwei synchron aufgenommene Kurven der ^{82}Br-Radioaktivität und der Wärmeleitfähigkeit von neutronenbestrahltem n-Propylbromid. Die obere Kurve gibt die Radioaktivität der einzelnen Reaktionsprodukte wieder, die untere zeigt dagegen die Wärmeleitfähigkeitsanzeige der reinen, praktisch unveränderten Substanz und die eines zugegebenen „Trägers", in diesem Falle Methylenbromid. Im Radiogramm erkennt man eine ganze Reihe neu entstandener Rückstoßreaktionsprodukte, deren einwandfreie Zuordnung durch die wahlweise Zugabe von inaktiven bekannten Trägersubstanzen möglich ist.

Aus Abb. 6 ist das Ergebnis einer länger dauernden Reaktorbestrahlung (10 Std bei einem Fluß von $2{,}6 \cdot 10^{11}$ n/cm^2 · sec) zu entnehmen. Durch die

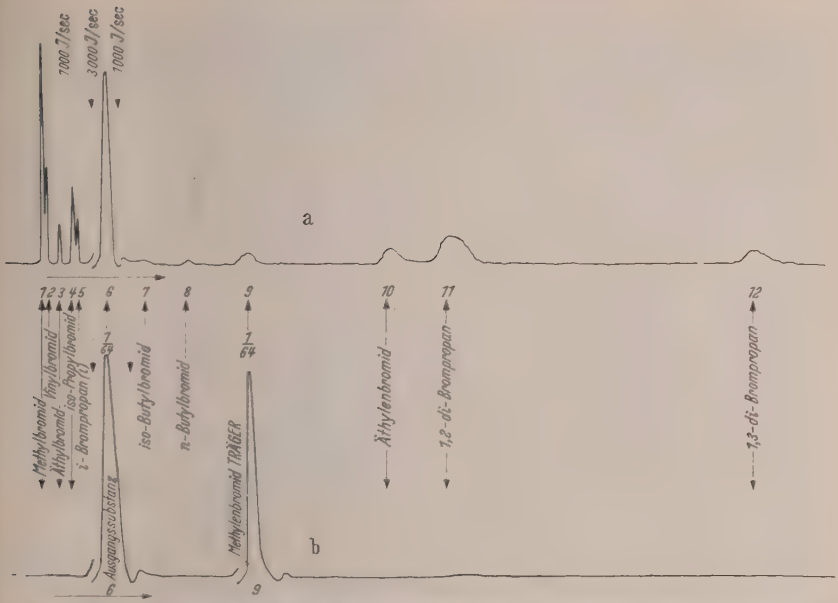


Abb. 5 a u. b. „Synchron" aufgenommene Chromatogramme von reaktorbestrahltem n-Propylbromid + 1 Mol-% Anilin (2 Std bei $2{,}6 \cdot 10^{11}$ n/cm² · sec¹). a Radiogramm; b Wärmeleitfähigkeit

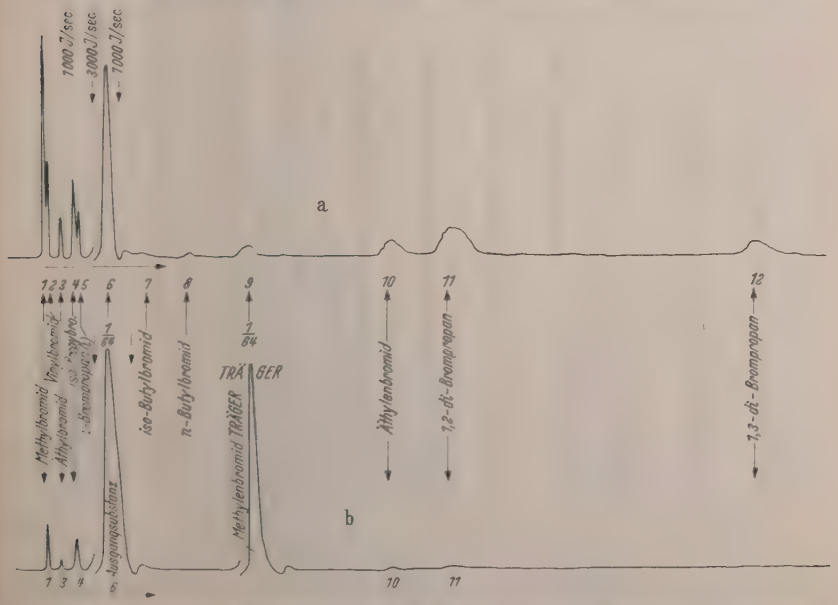


Abb. 6 a u. b. „Synchron" aufgenommene Chromatogramme von reaktorbestrahltem n-Propylbromid + 1 Mol-% Anilin. a ^{82}Br-Aktivität der Fraktionen; b Wärmeleitfähigkeit der Fraktionen

stärkere Strahlenbelastung treten hier bereits Radiolysenprodukte in nachweisbarer Menge auf, die durch die Wärmeleitfähigkeit bei höchster Empfindlichkeitsstufe noch erfaßt werden können (2,5 mV).

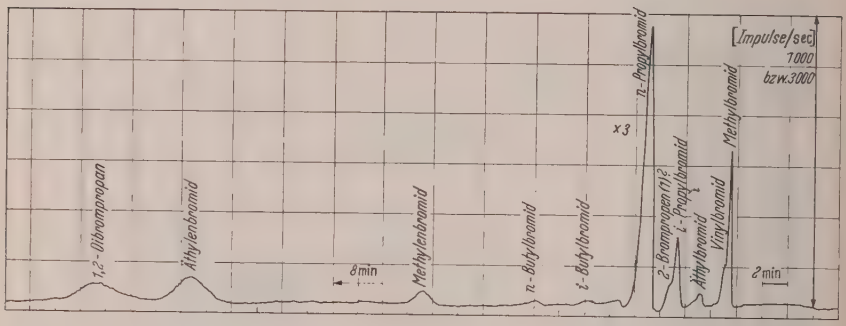


Abb. 7. Verteilung der ^{82}Br-Aktivität in der Retention von reaktorbestrahltem n-Propylbromid (+ 0,3 Mol-% Anilin). 8 Std bei $2{,}6 \cdot 10^{11}$ n/cm² · sec

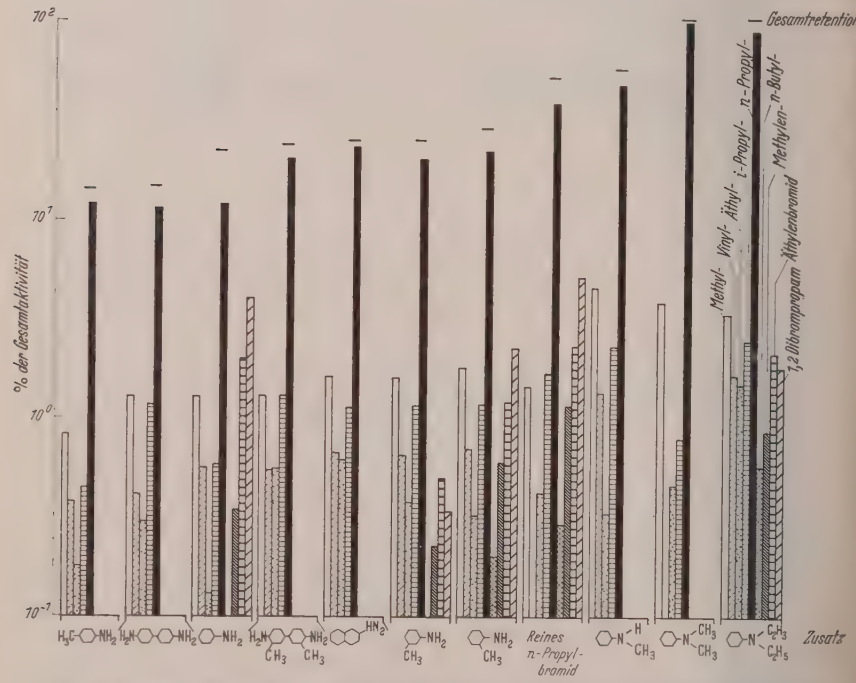


Abb. 8. Verteilung der ^{82}Br-Aktivität in der Retention von reaktorbestrahltem n-Propylbromid für verschiedene Amine als „scavenger". 2 Std Bestrahlung bei $2{,}6 \cdot 10^{11}$ n/cm² · sec

Abb. 7 zeigt ein Originalradiogramm mit 13 nachgewiesenen Verbindungen. Bemerkenswert ist vor allem das Auftreten von ungesättigten Rückstoß-Reaktionsprodukten wie Vinylbromid, 1-Brompropen(1) und 2-Brompropen(1), die bei einer tieferen Thermostatentemperatur besser getrennt werden konnten. Diese ungesättigten Verbindungen konnten jedoch nur dann nachgewiesen werden, wenn während der Bestrahlung ein geeigneter Amin-scavenger zugegen war. Solche Befunde lassen Rückschlüsse auf die vielfältigen Radikalreaktionen bzw. über die „Schutzwirkung" der scavenger zu.

Abb. 8 faßt die Ergebnisse einer Untersuchungsreihe mit Aminscavengern zusammen. Hier ist auf der Ordinate in logar. Maßstab die Radioaktivität in Prozenten der induzierten Gesamtaktivität aufgetragen. Je ein Säulenbündel stellt ein ausgewertetes Radiogramm für je einen speziellen Zusatz zum Propylbromid dar. Offensichtlich hat der jeweils zugegebene scavenger einen großen Einfluß auf die Menge der gebildeten Rückstoßprodukte. Die Befunde könnten für eine angestrebte selektive Rückstoßmarkierung von großem Nutzen sein. So wird z. B. durch Zugabe von N,N-Dimethylanilin die markierte Ausgangssubstanz mit über 95% der ^{82}Br-Gesamtaktivität zurückgebildet und die Menge der übrigen Rückstoßprodukte vernachlässigbar klein gehalten.

Während hier durch Zusatz geeigneter scavenger die Ausbeute an markiertem n-Propylbromid gesteigert wird, ist es seit längerer Zeit bekannt, daß in geeigneten organischen Schwermetallkomplexen, bedingt durch die größere Masse des vom Rückstoß betroffenen Zentralatoms, die Rentention von vornherein sehr hoch ist. Auch auf diese Weise erreicht man eine elegante Markierung der Ausgangsverbindung mit hoher Ausbeute[4]. Über den Einfluß von aromatischen Aminen auf den Ablauf der rückstoß- und strahlenchemischen Reaktionen unter verschiedenen Bestrahlungsbedingungen soll jedoch an anderer Stelle berichtet werden.

Zusammenfassung

Es werden im Kernreaktor bestrahlte Verbindungen, wie beispielsweise n-Propylbromid, gaschromatographisch untersucht und die zahlreichen, in „trägerfreier" Form (in Mengen von etwa 10^{-8} bis 10^{-11} g/g) durch den (n, γ)-Kernrückstoß neu gebildeten ^{82}Br-Reaktionsprodukte identifiziert. Das gelingt durch die Verwendung von Eich- und Trägersubstanzen, wobei die Wärmeleitfähigkeitsanzeige der Trägersubstanzen jeweils durch synchrone Registrierung der trägerfreien ^{82}Br-Aktivität im Gaszählrohr bzw. Scintillationszähler ergänzt wird.

Zur quantitativen Einschleusung von gasförmigen und flüssigen Substanzen ist eine Aufgabevorrichtung entwickelt worden, die insbesondere für die Handhabung von radioaktivem Material geeignet ist. Die Beeinflussung der Bildung von verschiedenen Rückstoßprodukten durch

Zugabe von aromatischen Aminen als Radialfänger wird studiert. Es wird u.a. gezeigt, daß nur in Gegenwart bestimmter aromatischer Amine auch bei intensiveren Reaktorbestrahlungen bis zu 8 Std bei einem Neutronenfluß von $2{,}6 \cdot 10^{11}$ n/cm^2 · sec das Auftreten von ungesättigten ^{82}Br-markierten Rückstoß-Reaktionsprodukten, wie Vinylbromid, 1-Brompropen(1) und 2-Brompropen(1) beoabchtet werden kann.

Literatur

[1] Chien, J. C. W., and J. E. Willard: J. Amer. chem. Soc. **79**, 4872 (1957). — [2] Evans, J. B., and J. E. Willard: J. Amer. chem. Soc. **78**, 2908 (1956). — [3] Gordus, A., and J. E. Willard: J. Amer. chem. Soc. **79**, 4609 (1957). — [4] Herr, W.: Z. Naturforsch. **7b**, 201 (1952). — [5] Lu, C., and S. Sugden: J. chem. Soc. (London) **1939**, 1279. — [6] Szilard, L., and T. A. Chalmers: Nature (London) **134**, 462 (1934). — [7] Willard, J. E.: Ann. Rev. Nucl. Sci. **3**, 193 (1953). — Ann. Rev. Phys. Chem. **6**, 141 (1955). — [8] Wolfgang, R., and F. S. Rowland: Analyt. Chemistry **30**, 5, 903 (1958).

Prof. Dr. W. Herr, Mainz, Saarstraße 23

Aus dem Hauptlaboratorium der Rheinelbe Bergbau AG., Gelsenkirchen

Zur gaschromatographischen Analyse von Kohlenwertstoffen, insbesondere von solchen mit hochsiedenden Anteilen

Von

Herbert Ritter und Herwart Schnier

Mit 6 Textabbildungen

(Eingegangen am 27. April 1959)

Über die Analyse von Kohlenwertstoffen, d. h. der Produkte, die bei der Hochtemperaturverkokung von Kohlen entstehen, mit Hilfe der Gaschromatographie, ist in den vergangenen $1^1/_2$ Jahren von Schuhknecht[7] sowie Eckhardt u. Heinze[4] bereits berichtet worden. Wir haben dieses Gebiet weiter ausbauen können und wollen über die erzielten Fortschritte berichten.

Bekanntlich stellen Verkokungsprodukte Gemische von aromatischen Kohlenwasserstoffen dar, die je nach den Verkokungsbedingungen wechselnde Gehalte an Olefinen sowie an Aliphaten haben. Die Bestimmung des Aliphatengehaltes ist besonders wichtig, weil die Aliphaten mit den Aromaten azeotrope Gemische bilden, die sehr dicht bei den Reinprodukten sieden und damit die Abtrennung von Reinbenzol und Reintoluol erschweren. Die heutigen Anforderungen beispielsweise an technisches Reinbenzol, liegen mit über 99,7% sehr hoch. Es besteht also ein Interesse daran,

eine flüssige Phase zu finden, die eine leichte Bestimmung dieser Aliphaten ermöglicht. Das in der Literatur vorgeschlagene β,β'-Oxydipropionitril wäre nach seinen Retentionszeiten, wie auch die Nachrpüfung durch KELKER[5] ergeben hat, geeignet. Da aber die sogenannten Vorprodukte, d. h. die auf der Kokerei gewonnenen bis 180° C siedenden Aromatengemische wegen ihrer weit auseinander liegenden Siedepunkte eine hohe Betriebstemperatur des Gaschromatographen verlangen und obengenannte Verbindung nur bis 100° C verwendet werden kann, kommt sie für unsere Zwecke nicht in Frage. Schließlich haben wir in den höhermolekularen Polyäthylenglykolen, insbesondere in dem Polyglykol 20000 von der Anorgana GmbH., München, eine geeignete flüssige Phase gefunden.

Tabelle 1

n-Hexan	0,25	o-Xylol	2,94
n-Heptan	0,35	Styrol	3,68
n-Octan	0,49	Mesithylen	3,66
n-Nonan	0,73	Pseudocumol	4,3
n-Decan	1,08	Hydrinden	6,5
n-Undecan	1,68	Cumaron	9,7
n-Dodecan	2,54	Inden	10,0
Benzol	1,00	Tetralin	12,3
Toluol	1,59	Naphtalin	25,5
Äthylbenzol	2,05	Thionaphten	31,8
m-Xylol	2,39	2-Methylnaphtalin	36,9
p-Xylol	2,39	1-Methylnaphtalin	42,3

In Tab. 1 sind die relativen Retentionszeiten, bezogen auf Benzol, angegeben.

Die Betriebsbedingungen waren: Polyglykol 20000 der Anorgana GmbH., München, Sterchamol 0,2–0,3 mm der Sterchamol-Werke, Dortmund, 20 Gew.-%, Kupfersäule, 4 mm licht, 3,0 m lang, 185° C; Perkin-Elmer Fraktometer 154 A; 60 ml Helium/min; 1,2 atü Vordruck, $HETP_{Tetralin}$ 1,56 mm.

Es ist also möglich, die Aliphaten bis zum Nonan einschließlich vor dem Benzol, als niedrigst siedendem aromatischem Homologen, gemäß dem Retentionsverhalten der Polyglykolsäule zu bestimmen.

Abb. 1 zeigt zwei Diagramme, auf denen vor der Benzolzacke deutlich eine große Anzahl von nicht vollständig getrennten Aliphaten erkennbar sind. Für die normale Analyse genügt die Gesamtfläche dieser nicht getrennten Produkte. Wie man sie im einzelnen bestimmen kann, soll später gezeigt werden.

Die Polyglykol-20000-Säule hat gegenüber der von uns früher benutzten Bienenwachssäule den Nachteil, daß die Olefine so stark festgehalten werden, daß die Zacken für Styrol und Mesitylen zusammenfallen. Aus dem großen Abstand zwischen Hydrinden und Inden ist die gute Trennung zwischen gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen zu

erkennen. Die Laufzeiten bei 185° C betragen für das ganze Diagramm eine knappe Stunde.

Die Polyglykolsäule ist bei erhöhter Temperatur — wir verwenden max. 185° C — sehr sauerstoffempfindlich. Man verzichtet daher am besten auf die Einspritzung einer kleinen Luftblase als Nullmarke. Die Säule darf nicht heiß aus der Apparatur ausgebaut werden, sondern muß stets unter Stickstoff oder Helium erkalten. Man kann sie wahrscheinlich auch bei höherer Temperatur verwenden, wenn man eine gewisse Zersetzung und ein Laufen des Nullpunktes in Kauf nehmen kann.

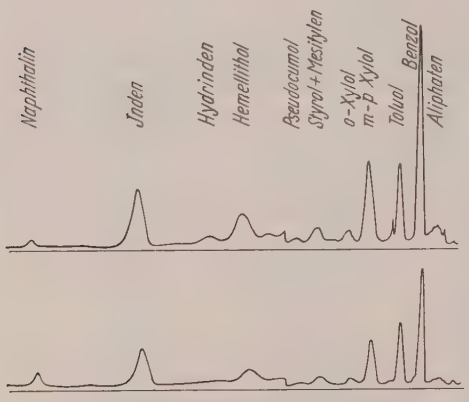


Abb. 1. Elutionskurven zweier Vorprodukte

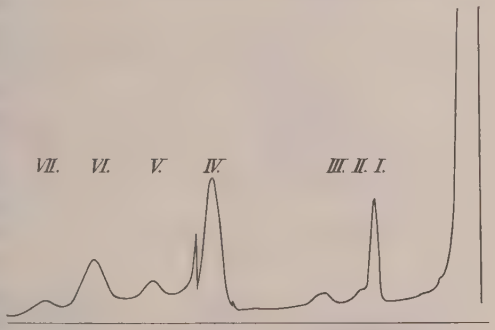
Um die Abhängigkeit der Zusammensetzung der Vorprodukte von der Betriebsweise der Koksöfen zu zeigen, sind in Tab. 2 fünf verschiedene Vorprodukte zusammengestellt, die aus Koksöfen mit verschiedenen Heiztemperaturen stammen. Sie sind nach dem Toluolverhältnis geordnet, das als Toluolgehalt durch Benzolgehalt · 100 definiert ist. Man kann dieses Verhältnis als Maßzahl für die Krackung der bei der Verkokung entstehenden Produkte benutzen. Sie ist kaum von der durchgesetzten Kohle, jedoch von der Heizung der Koksöfen abhängig. Deshalb kann sie zur Einstellung der Ofenbeheizung herangezogen werden. Die Tab. 2 zeigt auch, daß mit steigen-

Tabelle 2. *Zusammensetzung verschiedener Leichtöle*
(Angaben in Gewichtsprozent)

	Toluol-Verhältnis	Vorlauf	Benzol	Toluol	Xylole	Styrol	Trimethylbenzole	Inden	Naphthalin
Leichtöl I	21	0,3	71,0	15,1	5,2	1,4	2,9	2,2	1,9
Leichtöl II	24	0,3	70,5	16,8	4,7	1,8	2,5	3,2	0,2
Leichtöl III	28	0,2	67,1	19,0	6,5	1,8	2,5	1,3	1,6
Leichtöl IV	30	0,5	64,2	19,0	7,6	2,0	3,0	1,9	1,8
Leichtöl V	37	0,8	57,7	21,5	10,3	2,2	4,1	2,7	0,7

dem Toluolverhältnis der Gehalt an Styrol und Trimethylbenzolen ansteigt. Die Inden- und Naphthalinkonzentrationen sind keine charakteristischen Merkmale für den Krackvorgang, weil sie von der Auswaschung und dem Abtrieb des Waschöles abhängen.

Mit Hilfe der Gaschromatographie haben wir weiterhin eine bisher ungelöste Aufgabe, nämlich die Bestimmung des Naphthalins in Koksofengas, einer Lösung nähergebracht. Die Naphthalingehalte im Koksofengas, insbesondere in dem auf Fernleitungsdruck von 10 atü komprimiertem Gas, sollen einen Gehalt von etwa 0,5 g/100 Nm^3 nicht überschreiten, damit in den Rohrleitungen keine Naphthalinausscheidungen auftreten. Man bestimmt diesen Naphthalingehalt durch Absorption in Pikrinsäure und titriert die abgeschiedenen Pikrate. Es ist aber bekannt, daß auch andere aromatische Kohlenwasserstoffe unter diesen Bedingungen Pikrate bilden, die jedoch, weil sie flüssig sind, keine Abscheidungen in Rohrleitungen hervorrufen können. Zur Feststellung des wirklichen Naphthalingehaltes haben wir derartige Pikrate gesammelt, sie mit Essigsäure zersetzt, die abgeschiedenen Kohlenwasserstoffe mit Benzol aufgenommen und gaschromatographisch untersucht.



I. Inden 6,1 IV. Naphthalin 71,0 VI. 2-Methylnaphthalin 11,3
II. Zwischensiede 1,1 V. Thionaphthen 5,9 VII. 1- " 2,8
III. " 1,8

Abb. 2
Aromaten aus einem Gaspikrat. Angaben in Gewichtsprozenten

Abb. 2 zeigt das Chromatogramm derartiger Aromaten aus einem sogenannten Gaspikrat, dessen Gehalt an Naphthalin nur 71 % betragen hat. Die Zusammensetzung der Pikrate wechselt je nach den Betriebsbedingungen auf der Kokerei zwischen 50 % und 98 % Naphthalin. Da die genannten Gehalte in der Größenordnung von 10 ppm liegen, stellt die Pikratmethode ein interessantes und vielleicht auch an anderen Stellen brauchbares Anreicherungsverfahren für die Gaschromatographie dar.

Die Naphthalinbestimmung spielt in der Kokerei und Teerverarbeitung allgemein eine große Rolle und ist bisher so durchgeführt worden, daß man die Öle in Fraktionierkolonnen vordestillierte, eine scharf geschnittene Fraktion um 220°C abnahm und ihren Schmelzpunkt bestimmte. Da die Schmelzpunktsdepression auf die Art der betreffenden Öle, d. h. die Zusammensetzung der Begleitkohlenwasserstoffe abgestellt werden muß, ist die aus ihr gefolgerte Naphthalinkonzentration nur recht ungenau bestimmbar. Wir haben daher diese Fraktion gaschromatographisch analysiert. Zur Verkürzung der 6 Std dauernden Vorfraktionierung verkleinerten wir den Destillationseinsatz an Öl von 500 auf 50 g. Bei den dann kleinen Destillatmengen von nur 10 g macht das im Teer

enthaltene Wasser große Schwierigkeiten. Gibt man anstatt dessen wie von SCHUHKNECHT vorgeschlagen, Teer oder Teeröle direkt auf die Chromatographiesäule, so muß man folgende Nachteile in Kauf nehmen: Langsame Verschmutzung des Säulenanfangs durch Pechbildung, lange Laufzeiten, wenn die hochsiedenden Anteile mitausgetrieben werden sollen, oder Nullpunktschwankungen durch später durchbrechende Zacken einer vorhergehenden Analyse.

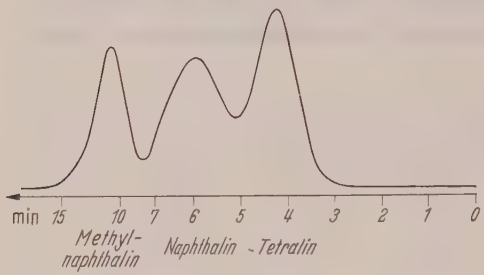


Abb. 3. Chromatogramm der Vortrennung. 20 cm-Säule mit Octoil S bei ~190° C

Mit den in der Literatur beschriebenen Vorsäulenschaltungen sowie mit Rückspülen kann man die Nachteile 2 und 3 zwar vermeiden; die Verschmutzung der Säulen bleibt jedoch bestehen.

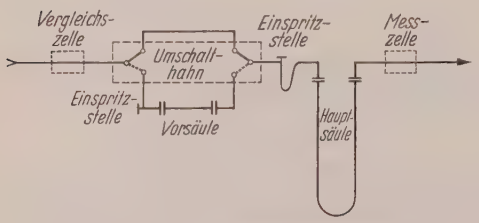


Abb. 4. Vorsäulenschaltung

Als nächsten Schritt haben wir vor die Hauptsäule eine kurze Vorsäule gesetzt, deren Füllung auswechselbar ist und nur einmal verwendet wird. Bei dem Ausprobieren der Länge einer solchen Vorsäule ist festgestellt worden, daß bereits eine Säule von 20 cm Länge genügt, um eine Vortrennung durchzuführen.

Wie das Chromatogramm in Abb. 3 zeigt, erkennt man, daß das Naphthalin fast quantitativ von Methylnaphthalin und auch von dem als innerer Standard verwandten Tetralin getrennt wird. Es war nur notwendig, die Vorsäule etwa in der Spitze des Methylnaphthalins aus dem Gasstrom auszuschalten, um jetzt auf die Hauptsäule Schnitte zu bekommen, die alles Naphthalin und nur noch etwas Methylnaphthalin enthielten.

Abb. 4 zeigt die recht einfache Vorsäulenschaltung. Den notwendigen Umschalthahn, der bei Betriebstemperaturen von 180° C einwandfrei arbeiten sollte, haben wir uns nach Vorschlag von ATKINSON u. TUEY[1] mit kleinen Abänderungen selber gebaut.

In Abb. 5 sind die notwendigen Teile der Vorsäulenschaltung dargestellt. Die Vorsäule selber, ein Kupferröhrchen von 20 cm Länge, gefüllt mit Octoil S auf Sterchamol, wird in die beiden Kopfstücke eingespannt und durch eine elektrische Zusatzheizung auf 185° C gebracht. Die Temperatur dieser Zusatzheizung ist nicht kritisch und muß nicht genau konstant gehalten werden. Der Schalthahn

selber besteht aus einer geläppten Stahlplatte mit den 6 Zu- und Abführungen. Auf diese Platte wird eine Teflonscheibe mit 2 Kanälen durch eine Feder aufgedrückt. Mit einer Umdrehung von 60° kann die Vorsäule aus dem Gasstrom aus-, und statt dessen eine Ersatzsäule, die nur mit Sterchamol gefüllt ist, eingeschaltet werden.

Zunächst wird in einer Hilfsapparatur die Vorsäule bei 200° C mit Stickstoff vorgespült, dann, während eine vorhergehende Analyse läuft, eingespannt und in

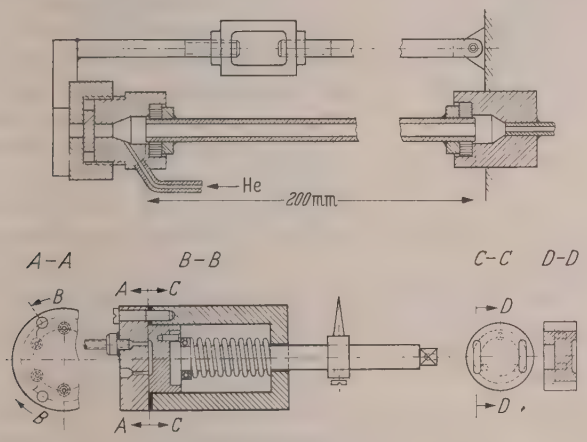


Abb. 5. Vorsäule mit Einspannvorrichtung und Schalthahn

10 min auf 185° C aufgeheizt. Anschließend wird sie in den Gasstrom geschaltet. Der Nullpunkt der Wärmeleitbrücke ist nach weiteren 10 min meistens konstant. Es werden nun 30—40 μl, z. B. Teer, in die Vorsäule eingespritzt und die Säule nach z. B. 10 min ausgeschaltet.

In Abb. 6 sind drei erhaltene Diagramme dargestellt. Sie zeigen, daß bei einer Schaltzeit von etwa 12 min sicher alles Naphthalin ausgetragen war, während das Methylnaphthalin nur teilweise durchgeschlagen ist. Die Hauptsäule war in diesem Falle mit Sterchamol + Polyglykol 20000 gefüllt. Infolge der Eigenschaft dieses Polyglykols, Olefine besonders festzuhalten, erscheint zum Schluß nochmal eine Zacke. Es handelt sich in diesem Fall um einen von uns nicht näher bestimmten olefinischen Kohlenwasserstoff, der im Siedebereich des Naphthalins liegt und von der unspezifischen Vorsäule auf die Hauptsäule tritt.

Die Methode gibt reproduzierbare Werte. In Tab. 3 ist die monatliche Mengenbilanz einer Teerdestillation wiedergegeben. Bezogen auf die absoluten Naphthalinmengen weist die Bilanz, ausgehend von Einsatzteer, bzw. von der Summe der Teerfraktionen, eine Differenz von 3% auf.

Mit dieser Arbeitsweise ist es nun ebenfalls leicht möglich, die Aliphaten in Benzolvorprodukten zu bestimmen. Man betreibt die Vorsäule und Hauptsäule bei niedriger Temperatur, z. B. 60°C, und schaltet so um,

daß Benzol noch gerade mit in die Hauptsäule kommt. Des weiteren kann man die Vorsäule auch als Anreicherungssäule betreiben, um z. B. kleine Mengen, unter 1 g/m³, von Kohlenwasserstoffen zu bestimmen. Man füllt in diesem Fall die Vorsäule mit Aktivkohle, belädt sie in einem Gasstrom vor, und treibt sie anschließend direkt in den Gaschromatographen bei z. B. 200° C mit dem Trägergas ab.

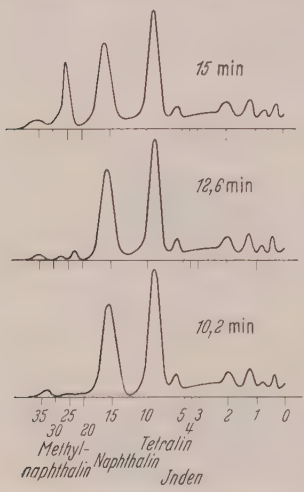


Abb. 6. Auftrennung mit 20 cm-Vorsäule bei verschiedener Umschaltzeit

Es sei darauf hingewiesen, daß sich das von Dal Nogare[2] und Dupire[3] vorgeschlagene Dow-Hochvakuum-Siliconfett* auch für solche Arbeiten bewährt hat.

Zur Auswertung der Diagramme haben wir die Flächen der Zacken als Produkt ihrer Höhe · Halbwertsbreite bestimmt, die zur Berechnung der Konzentrationen in Gewichtsprozenten für die einzelnen Substanzen mit spezifischen Faktoren multipliziert worden sind. In Tab. 4 sind die von uns bestimmten Faktoren aufgeführt, sie decken sich mit den von Rosie[6] angegebenen nicht. Rechnet man sie, wie Rosie es tut, auf Molprozente um, so ergeben sich bei uns größere Unterschiede in den Homologenreihen als Rosie fand. Wir stellen diesen Befund hiermit zur Diskussion.

Tabelle 3. *Naphthalinbilanz einer Teerdestillation*

	Gew.-% des Einsatzes	Naphthalingehalt Gew.-%	Bezogen auf Teer (%)
Kopfprodukt	3,5	45,2	1,58
Naphthalinöl	8,6	77,3	6,65
Waschöl	6,7	17,0	1,14
			9,37
Einsatzteer	100	9,1	9,10
		bez. auf Naphthalin	+0,27 +3%

Tabelle 4. *Faktoren für die Auswertung von Gaschromatogrammen*

cis-Penten-2	0,824	m-, p-Xylol	1,082
n-Hexan	0,931	Pseudocumol	1,153
Cyclopentadien	0,938	Inden	1,244
n-Heptan	0,939	Naphthalin	1,313
Benzol	1,000	Dicyclopentadien	1,370
Toluol	1,034	Tetralin	1,373

* Lieferant: Wacker, München.

Literatur

[1] Atkinson, E. P., and G. A. P. Tuey: Preprints on the Second Symposium on Gaschromatography 19.—23. Mai 1958, Amsterdam. London: Butterworth Scientific Publication 1958. — [2] Dal Nogare, S., and L. W. Safranski: Analyt. Chemistry **30**, 894 (1958); vgl. diese Z. **166**, 40 (1959). — [3] Dupire, F., u. G. Botquin: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **18**, 282 (1958); vgl. diese Z. **165**, 121 (1954). — [4] Eckhardt, F., u. H.-O. Heinze: Erdöl u. Kohle **12**, 83 (1959). — [5] Kelker, H.: Angew. Chemie **71**, 219 (1959). — [6] Rosie, D. M., and R. L. Grob: Analyt. Chemistry **29**, 1263 (1957); **31**, 231 (1959); vgl. diese Z. **162**, 133 (1959). — [7] Schuhknecht, W.: Arch. Eisenhüttenwes. **29**, 101 (1958); vgl. diese Z. **164**, 413 (1958).

Direktor Dr. H. Ritter, Rheinelbe Bergbau A.G., Wattenscheid

Laboratoire de Recherches, Société Carbochimique S.A. Tertre, Belgien

Gaschromatographie bei hoher Temperatur

Anwendung auf den Steinkohlenteer und dessen Derivate

Von

Fernand Dupire

Mit 6 Textabbildungen

(Eingegangen am 20. April 1959)

Auf dem Gebiete der Teerprodukte konnte die Gaschromatographie bisher im wesentlichen in der Analyse der gasförmigen Bestandteile sowie der Benzol-, Leichtöl-, Naphthalinöl- und ersten Waschölfraktionen Anwendung finden, da mit den verfügbaren Apparaten im allgemeinen nicht bei Temperaturen von mehr als 200°C gearbeitet werden konnte. Dadurch blieben die analytischen Möglichkeiten auf die Untersuchung von Analysenproben beschränkt, die unterhalb von 300°C siedeten.

Apparate, die bei Temperaturen bis zu 400°C arbeiten, sind zwar angekündigt[1,6,7], werden aber noch nicht für Analysen des Steinkohlenteers angewendet.

Der Betriebstemperatur einer Gaschromatographie-Säule sind durch die Schwierigkeiten bei der Wahl von Baumaterial und Wärmeleitfähigkeits-Meßzellen, die auch bei hohen Temperaturen stabil sind, Grenzen gesetzt. Das Gerät, das wir hier beschreiben wollen, löst diese Schwierigkeiten in sehr einfacher Weise und gestattet, die schwerflüchtigen Anteile des Teers gaschromatographisch zu untersuchen. Es stellt eine sehr leicht auf- und abbaubare Apparatur dar, die sich unter geringem Kostenaufwand in einem normal ausgerüsteten Laboratorium herstellen läßt. (Vgl. auch [3,4].)

Apparatur

Trennsäule und Wärmeleitfähigkeits-Meßzellen sind aus Pyrexglas hergestellt und zur Vermeidung von Anschlüssen zu einem Stück zusammengeschmolzen. Das gesamte Gerät ist in einen wärmeisolierten Ofen eingebaut, der mittels eines elektrischen Widerstandes geheizt wird. Lange Säulen werden zur Platzersparnis u-förmig gekrümmt (Abb. 1).

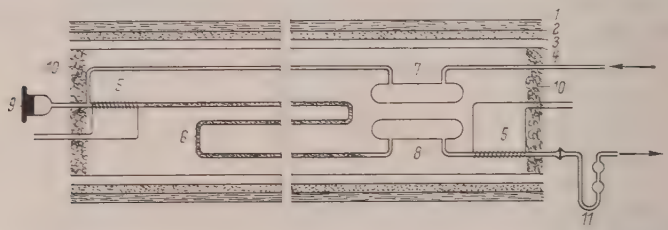


Abb. 1. Apparatur zur Gaschromatographie. *1* Asbest, *2* Heizspirale, *3* Pyrexrohr, *4* Abschirmung, *5* Hilfsheizung, *6* Trennsäule, *7* Eintritt — Wärmeleitzelle, *8* Austritt — Wärmeleitzelle, *9* Gummihohlstopfen, *10* Glaswatte, *11* Kühlfalle

Die Wärmeleitfähigkeits-Meßzellen (Abb. 2) sind mit Platindrähten von 20 μ $\varnothing$ und 10 cm Länge (Widerstand in der Kälte: 28 Ohm) ausgestattet; sie liegen in einer gewöhnlichen Wheatstoneschen Brücke[2], deren Betriebsspannung je nach der Arbeitstemperatur der Trennsäule 10—14 Volt beträgt.

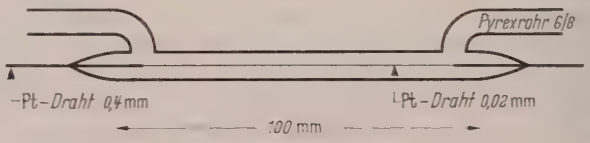


Abb. 2. Glaswärmeleitzelle

Die Regelung der Strömungsgeschwindigkeit der beweglichen Phase erfolgt durch ein Feinregulierungsventil, das seinerseits von einem Quecksilbermanometer kontrolliert wird. Sie wird durch einen Seifenblasen-Durchflußmesser gemessen.

Die Substanzen werden mit einer Mikrometerspritze durch einen Gummistopfen mit Serumverschluß eingeführt, der außerhalb der Heizzone liegt. Man verwendet eine lange Injektionsnadel (10 cm), so daß die Flüssigkeit am Anfang der Säulenfüllung in der Verdampfungszone, die mit Glaswolle beschickt ist und durch einen Hilfsheizwiderstand von ungefähr 10 Watt überheizt wird, eintritt.

Die eluierten Produkte können dann am Säulenende in Kältefallen aufgefangen werden, die einfache, austauschbare U-Rohre sind und mittels

Kugelschliffs angesetzt werden. Zur Vermeidung jeder Kondensation wird der Säulenaustritt mit einem Widerstand von etwa 10 Watt überheizt.

Ein solches Gerät kann mit einer guten Nullpunktskonstanz bei voller Empfindlichkeit mindestens bis zu 400°C arbeiten.

Bewegliche und stationäre Phase

Als bewegliche Phase wird 99,8%iges Helium verwendet.

Als Trägersubstanz für die stationäre Phase dient das gemahlene und gesiebte Material von Sil-O-Cel C 22-Backsteinen (Johns, Mansville, USA). Dessen Strömungswiderstand ist auch bei hoher Temperatur sehr gering. Eine Korngröße von 50—80 Maschen (300—175 μ) eignet sich gut für Trennsäulen von weniger als 3 m Länge; für längere Säulen ist eine Korngröße von 30—50 Maschen (600—300 μ) vorzuziehen.

Als stationäre Phase hat sich Siliconfett (Dow-Corning High Vacuum Silicone Grease) gut bewährt. Es kann mehrere Tage lang bei 375° C verwendet werden, ohne daß sich Anzeichen einer Zersetzung zeigen (Schwänze der Peaks, Verminderung der Trennwirksamkeit usw.); verschiedene Qualitäten zeigen bei dieser Temperatur einen leichten Verlust an flüchtigen Substanzen, der jedoch die Aufnahme des Chromatogramms in keiner Weise stört.

Bei 360° C entspricht eine Siliconsäule von 6 m Länge 3500 theoretischen Böden (berechnet nach der Chrysenbande).

Reoplex 400 (ein Polyester der Fa. Geigy, England) stellt in gewissen Fällen eine gut brauchbare und bis zu 275° C stabile polare Phase dar.

Auffangen und anschließende Infrarotanalyse

Die flüssigen Produkte werden in 0,5 ml Isooctan aufgefangen; die erhaltene Lösung wird in einer Schichtdicke von 500 μ untersucht.

Durch Kompensation mit einer ähnlichen Zelle, die mit reinem Lösungsmittel beschickt ist, erhält man ein leicht auswertbares Spektrum, vornehmlich in der Gegend von 10—15 μ.

Die festen Stoffe werden in 0.5 ml Benzol aufgefangen. Die so erhaltene Lösung wird in eine Achatschale gegossen und mit 200 mg Kaliumbromid fein vermahlen; nachdem eine vollkommen homogene Mischung hergestellt und das Benzol verdunstet ist, kann man die Kaliumbromidpastillen in der üblichen Weise herstellen. Die erhaltenen Spektren sind sehr detailliert und gestatten eine rasche quantitative Interpretation des aufgefangenen Gemisches (Abb. 3).

Auswertung der Chromatogramme

Identifizierung der Banden

Die relativen Retentionszeiten einer großen Anzahl von Teerbestandteilen sind bereits anderweitig veröffentlicht worden[5]. Man hat als Eichsubstanzen Inden, Naphthalin und Anthracen gewählt, deren

aufgetrennte Banden in den Chromatogrammen von Teerprodukten sehr leicht aufzufinden sind.

Da Silicon eine nichtpolare Phase darstellt, kann man die Lage für ein Produkt auch auf Grund der linearen Beziehungen ermitteln, die

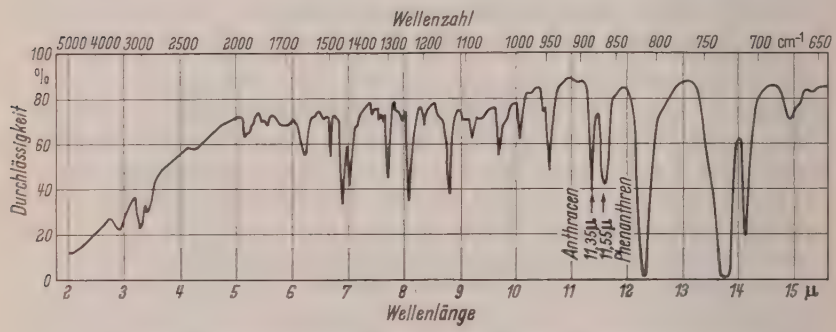


Abb. 3. Infrarotspektrum eines aufgefangenen Anthracen/Phenanthren-Gemisches

zwischen den Logarithmen der relativen Retentionszeiten und den Siedetemperaturen der Verbindungen ein und derselben Familie bestehen (Abb. 4).

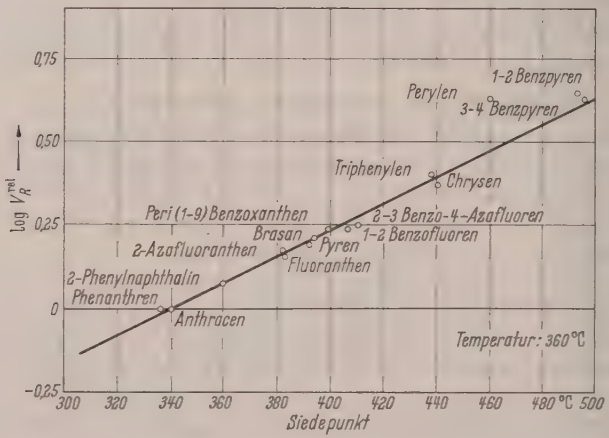


Abb. 4. Darstellung der Beziehung zwischen dem Logarithmus der relativen Retentionszeit und der Siedetemperatur

Zur Identifizierung können auch Auffangen der eluierten Produkte und anschließende Untersuchung mittels Infrarotspektrums herangezogen werden, insbesondere im Falle von Gemischen, die chromatographisch nicht aufgetrennt worden sind.

Quantitative Analyse

Wegen des komplexen Charakters der zu analysierenden Gemische und der Unkenntnis über die genaue Natur bestimmter Bestandteile ist es notwendig, die Methode der Addition aller Bandenflächen, die sogenannte „Verhältnismethode" anzuwenden.

Mit Helium als Trägergas erhält man ohne jede vorausgehende Eichung befriedigende Ergebnisse.

Es ist klar, daß die Analyse von bestimmten Hauptkomponenten immer noch durch Eichung präzisiert werden kann.

Wenn das zu analysierende Gemisch nicht restlos flüchtig ist, so kann die aus der Säule eluierte Menge dadurch ermittelt werden, daß der Absolutwert einer der Hauptkomponenten bestimmt wird und die übrigen nach der „Verhältnismethode" auf diese bezogen werden. Die Fläche der Banden wird durch Multiplikation der Bandenhöhe mit der entsprechenden Retentionszeit errechnet. Diese einfache und rasche Methode erlaubt die Berechnung der Fläche von unvollkommen aufgetrennten Banden.

Gewisse chromatographisch nicht aufgetrennte binäre Gemische (z. B. Anthracen, Phenanthren) können, wie gesagt, durch Infrarotspektrographie nach Auffangen der entsprechenden Bande analysiert werden.

Anwendung auf Teerprodukte

a) Gemische bekannter Zusammensetzung

Tab. 1 gibt die Analyse eines vorher zusammengestellten Gemisches wieder, das aus 21 zwischen 50 und 500° C siedenden Komponenten besteht. Die Analyse eines solchen innerhalb eines Bereiches von 450° C siedenden Gemisches erfordert mehrere Chromatogramme, die nacheinander bei 130, 185, 260 und 360° C aufgenommen werden. Man sieht, daß es möglich gewesen ist, auch noch schwere Produkte wie Fünfringsysteme, z. B. Perylen, zu erfassen.

Die erzielten Resultate geben die Größenordnung der Genauigkeit an, die man von der vorgeschlagenen Rechenmethode ohne jede Eichung erwarten darf.

Tab. 2 zeigt die Ergebnisse von drei nacheinander bei 360° C durchgeführten Chromatographien eines Gemisches aus schweren Komponenten wieder.

b) Analyse von technischen Naphthalinen

Thionaphthen hat auf Silicon die gleiche Retentionszeit wie Naphthalin; in einer polaren Säule hingegen, die bei hoher Temperatur stabil ist (Reoplex), wird es wie die anderen Verunreinigungen des Naphthalins leicht aufgetrennt (Abb. 5). Spuren von der Größenordnung 0.1 % sind noch genau nachweisbar, wenn man die „Markierungsmethode" anwendet.

Tab. 3 gibt nochmals die Analyse der Verunreinigungen von technischen Naphthalinen verschiedener Qualitäten wieder. Für diese verhältnismäßig reinen Naphthaline ist eine gute Übereinstimmung der

Tabelle 1. *Analyse eines Gemisches bekannter Zusammensetzung*

Nr.	Verbindung		Prozente tatsächlich	Prozente gefunden
1	Aceton	(56,3° C)	1,00	0,9
2	Benzol	(80,2° C)	11,23	12,9
3	Toluol	(110,6° C)	11,36	13,0
4	o-Xylol	(144,4° C)	6,62	6,6
5	Pseudocumol	(169,3° C)	12,00	12,2
6	Inden	(183,1° C)	6,79	5,4
7	Naphthalin	(217,9° C)	5,48	4,5
8	2-Methylnaphthalin	(241,0° C)	6,65	6,5
9	1-Methylnaphthalin	(244,6° C)	3,42	3,5
10	Diphenyl	(254,9° C)	2,82	2,8
11	2-6-Dimethylnaphthalin	(262,0° C)	2,00	2,1
12	1-2-Dimethylnaphthalin	(271,4° C)	4,95	4,8
13	Acenaphthen	(276,9° C)	6,50	6,4
14	Biphenylenoxyd	(285,1° C)	2,38	2,5
15	Fluoren	(297,9° C)	2,11	2,0
16	Phenanthren	(336,8° C)	2,32	2,0
17	Fluoranthen	(383,5° C)	1,81	1,9
18	Pyren	(393,5° C)	6,35	6,5
19	1-2-Benzofluoren	(407,0° C)	0,93	0,6
20	Chrysen	(440,7° C)	1,56	1,6
21	Perylen	(± 460,0° C)	1,72	1,3
			100,00	100,0

Tabelle 2. *Reproduzierbarkeit der Messungen*
2,50 m, Siliconfette, 360° C, He: 50 ml/min

Nr.	Verbindung	Prozente tatsächlich	Prozente gefunden				
			I	II	III	Durchschnittswert	Δ
1	Acenaphthen	8,0	7,6	7,8	7,1	7,5	0,5
2	Anthracen	18,0	17,6	18,8	17,2	17,9	0,1
3	Fluoranthen	10,6	11,8	11,6	11,0	11,5	0,9
4	Pyren	12,5	13,3	13,1	13,0	13,1	0,6
5	2-3-Benzofluoren	6,6	5,9	5,8	6,7	6,1	0,5
6	Chrysen	19,0	20,4	20,9	20,4	20,6	1,6
7	Perylen	25,3	23,4	22,0	24,6	23,3	2,0
		100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	

Summe der durch Chromatographie gefundenen Verunreinigungen und der auf Grund der Schmelzpunkte zu erwartenden Summe festzustellen.

c) Analyse der Teeröle

Die Analyse der Destillationsfraktionen des Teers ist einfach; häufig genügt ein einziges Chromatogramm zur vollkommenen Auftrennung des Gemisches.

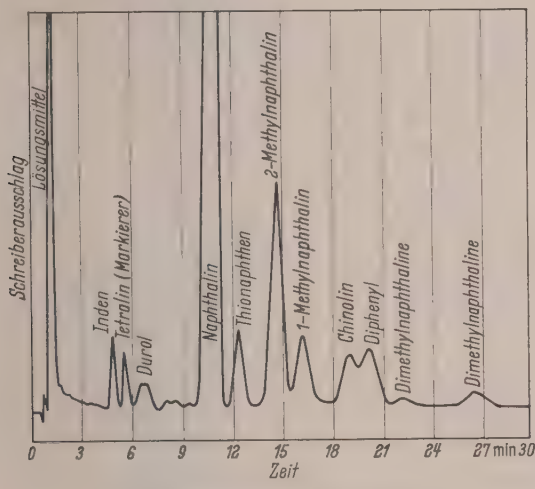


Abb. 5. Chromatogramm eines Naphthalinöls

Tabelle 3. *Analyse von technischem Naphthalin*

Schmelzpunkt	80,1° C	79,7° C	79,3° C	79,0° C	78,9° C	78,7° C
Verbindung	%	%	%	%	%	%
Inden	—	—	0,6	0,3	0,4	0,2
Durol	—	0,4	—	0,2	—	—
Prehnitol	—	0,3	—	0,2	—	—
Thionaphthen	0,6	0,9	1,0	1,4	1,7	1,8
2-Methylnaphthalin	—	—	0,3	0,5	0,6	0,8
Diphenyl	—	—	—	—	0,1	0,1
Gesamte Basen	—	—	0,1	—	0,1	0,5
Gesamte Säuren	—	—	—	—	—	—
Naphthalin	99,4	98,4	98,0	97,4	97,1	96,6
Summe der gefundenen Verunreinigungen	0,6	1,6	2,0	2,6	2,9	3,4
Theoretische Summe der Verunreinigungen	0,6	1,5	2,1	2,7	3,0	3,5

Wenn das Öl einen zu großen Destillationsbereich aufweist, so nimmt man nacheinander zwei Chromatogramme auf, das erste bei einer Temperatur, die sich zur Auftrennung der leichten Anteile, das zweite bei einer Temperatur, die sich besser zur Auftrennung der schweren

Tabelle 4. *Analyse von Teerölen, Teer und Pech*

Verbindung	Naphthalin	Waschöl	Anthracen I abgepreßt	Anthracen II	Pech	Rohteer	Straßenteer
Benzol	—	2,9	—	—	—	0,5	—
Toluol	—	1,9	0,1	—	—	0,4	—
m, p-Xylol	0,5	1,2	0,1	—	—	0,4	—
o-Xylol		0,9		—	—	0,3	—
Mesitylen	—	0,2	0,1	—	—	0,3	—
Pseudocumol	—	0,4	—	—	—	0,2	—
Inden	2,0	1,3	0,5	0,1	—	1,7	0,2
? (188° C)	—	—	—	—	—	0,1	—
Durol	0,4	—	—	—	—	0,1	—
? (203° C)	0,9	—	—	—	—	—	—
4-Methylinden ? (208° C)	1,0	—	—	—	—	0,1	0,1
Naphthalin	84,6	4,4	8,9	2,5	0,2	12,3	4,7
Chinolin + ? (231° C)	1,3	1,8	0,6	0,1	—	0,3	0,2
? (238° C)	—	—	—	0,1	—	—	0,1
2-Methylnaphthalin	7,2	8,9	1,3	0,4	—	1,1	1,5
1-Methylnaphthalin	2,1	5,8	1,0	0,2	—	0,5	0,6
Diphenyl	—	5,3	0,8	0,2	—	0,3	0,3
2,6/2,7-Dimethylnaphthalin	—	11,4	0,8	0,1	—	0,2	0,1
1,3/1,4-Dimethylnaphthalin	—		1,0	0,1	—	0,3	0,1
1,2-Dimethylnaphthalin	—		1,3	0,1	—	2,0	0,1
Acenaphthen	—	15,9	7,6	1,2	0,4	0,2	1,0
Biphenylenoxyd	—	16,9	6,2	0,9	0,1	0,9	0,8
Fluoren	—	10,1	8,4	1,5	0,2	1,3	1,5
? (300° C)	—	—	5,9	0,4	0,1	—	0,3
Methylfluoren ? (± 305° C)	—	4,8	4,7	0,3	—	0,6	0,2
Benzothionaphthen? (331° C)	—	—	2,8	0,6	0,1	0,4	0,6
Anthracen	—	5,9	1,2	0,7	0,2	3,6	0,6
Phenanthren	—		17,8	8,1	1,5		5,2
Carbazol	—	—	1,5	2,6	0,4	1,2	1,2
2-Methylphenathren ? (353° C)	—	—	3,0	1,2	0,1	0,7	0,7
Methylphenanthren? (358° C)	—	—	4,3	2,1	0,3	0,5	1,0
Methylcarbazol ? (368° C)	—	—	1,2	0,5	0,1	0,5	0,3
Fluoranthen	—	—	9,7	11,5	2,2	1,7	5,1
Pyren	—	—	5,8	8,6	1,9	1,2	3,8
? (398° C)	—	—	0,9	6,9	1,2	0,7	3,3
1,2/2,3-Benzofluoren ? (405° C)	—	—	1,3	1,5	0,1	0,4	0,9
? (430° C)	—	—	0,4	3,8	0,6	0,4	1,0
Chrysen	—	—	0,8	8,9	3,3	1,3	4,2
? (443° C)	—	—	—	2,2	—	—	1,1
Tetracen ? (452° C)	—	—	—	1,6	0,7	0,4	0,8
? (460° C)	—	—	—	1,2	0,6	0,3	0,7
? (469° C)	—	—	—	0,3	0,2	0,3	0,2
Benzofluoranthen ? (484° C)	—	—	—	2,6	2,7	0,7	2,0
? (488° C)	—	—	—	0,8	1,1	—	1,1
Perylen/Benzopyren	—	—	—	1,0	2,2	0,6	1,3
Nichtflüchtige Anteile	—	—	—	25,1	79,5	61,0	53,1

Anteile eignet. Diese beiden Chromatogramme werden dann unter Bezugnahme auf Banden, die in beiden Chromatogrammen deutlich aufscheinen, rechnerisch auf den gleichen Maßstab gebracht.

Die Schwerstöle enthalten auch nichtflüchtige Anteile, die natürlich berücksichtigt werden müssen.

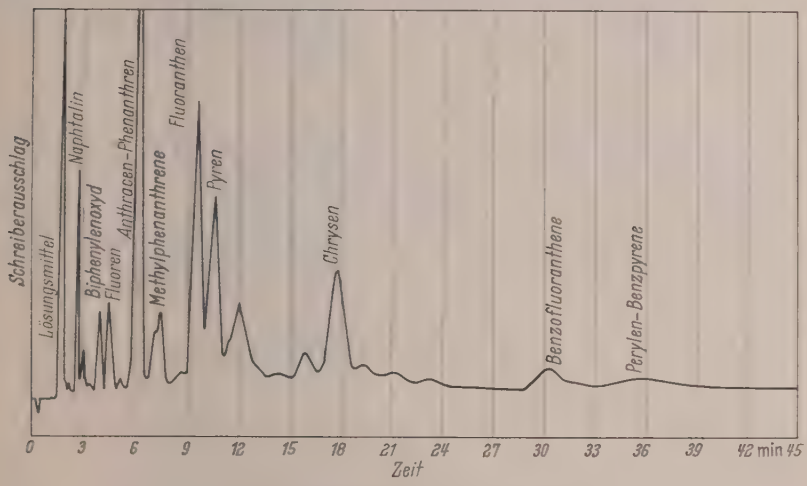


Abb. 6. Chromatogramm eines Anthracenöls II

In Tab. 4 sind die Analysen von 4 Öltypen zusammengestellt: Naphthalinöl, Waschöl, Anthracenöl I abgepreßt und Anthracenöl II. Abb. 6 gibt das Chromatogramm eines Anthracenöls wieder.

d) Analyse des Pechs

Das Hartpech (70° KS) enthält noch 20% flüchtige Substanzen, die sich chromatographisch erfassen lassen (s. dgl. Tab. 4).

e) Analyse von Teeren[4,5]

Die Gaschromatographie bei hoher Temperatur erlaubt auch die Untersuchung der Zusammensetzung von Teeren: von rohem Kokereiteer und Spezialteeren, z. B. von Straßenteeren; ungefähr 50 Produkte wurden bisher durch einige Chromatogramme bei verschiedenen Temperaturen nachgewiesen und bestimmt.

In Tab. 4 werden auch ein Rohteer und ein Straßenteer miteinander verglichen.

Zusammenfassung

Die Gaschromatographie bei hoher Temperatur kann mit Erfolg zur Analyse der Teerprodukte einschließlich der schwerflüchtigen Komponenten wie der Fünfringsysteme benutzt werden. Sie gestattet eine rasche Bestimmung der Zusammensetzung eines Teers oder eines Öls, was mit den herkömmlichen Methoden undenkbar war. So ist zu hoffen, daß sie einen wertvollen Beitrag zu einer besseren Kenntnis des Teers und seiner Derivate leistet, eine rasche und sichere Kontrolle industrieller Operationen erlaubt und neue Wege zu deren Vervollkommnung weist.

Literatur

[1] Consolidated Electrodynamics, Bull. 1850, Sept. 1958. — [2] Dimbat, M., P. E. Porter and F. H. Stross: Analyt. Chemistry **28**, 290 (1956); vgl. diese Z. **154**, 36 (1957). — [3] Dupire, F., u. G. Botquin: Anal. chim. Acta **18**, 282 (1958); vgl. diese Z. **165**, 121 (1959). — [4] Dupire, F., u. E. Grand'Ry: Goudron pour Routes (im Druck). — [5] Dupire, F.: Comm. au XXXIème Congrès Chimie Industrielle (Liège 1958). — [6] Felton, H. R.: „Gas Chromatography", p. 131: New York: Acad. Press Inc. 1958. — [7] Ogilvie, J. L., M. C. Simmons and G. P. Hinds: Analyt. Chemistry **30**, 25 (1958).

Dr. F. Dupire, Laboratoire de Recherches, Soc. Carbochimique S.A. Tertre, Belgien

---

Aus dem Institut für Physikalische Chemie, Freiburg i. Br.

Gaschromatographische Untersuchung von alkoholischen Getränken

Von

R. Mecke und M. de Vries

Mit 4 Textabbildungen

(Eingegangen am 28. April 1959)

Auf dem Gebiete der Getränkeuntersuchung wird in letzter Zeit häufig die Forderung gestellt, charakteristische Eigenschaften von Getränken zu ermitteln und die Unterschiede von Getränkesorten verschiedenen Ursprungs festzustellen. Für die objektive Beurteilung der Qualität eines Getränks erscheinen die bisher zur Identifizierung verwendeten Methoden ungeeignet, da sie einen erheblichen Aufwand an Material und Arbeitszeit bedingen. So verwenden Hennig u. Villforth[5] 360 Liter Wein. Webb u. Kepner[9] 5 Tonnen Weintrauben und Frey u. Wegener[3] 1000 Liter Branntwein zur Identifizierung und quantitativen Bestimmung der Bukettstoffe.

Weil die chemische Analyse von Bukettstoffen mit Schwierigkeiten verbunden, manchmal sogar viel weniger empfindlich ist als der menschliche Geruchssinn, besitzt die organoleptische Prüfung in der Praxis eine ziemlich große Bedeutung. Meist begnügt man sich mit der Bestimmung einiger der Komponenten, wie der Ester oder der Säuren und ersetzt das übrige durch die genannte Sinnesprüfung. In Wirklichkeit führen Geruch und Geschmack getrennt oder kombiniert angewandt, infolge der Subjektivität des Beobachters oft zu Täuschungen und Irrtümern.

Die Untersuchung und Identifizierung der einzelnen Bukettstoffe ist analytisch recht schwierig, weil diese sehr flüchtigen und vergänglichen Substanzen nur in geringer Menge in alkoholischen Getränken vorkommen und sich bei dem Versuch sie zu isolieren, leicht verändern oder zersetzen. Die Bearbeitung solcher analytischer Aufgaben erfordert also nicht nur die quantitative Bestimmung der bekannten Verunreinigungen, wie sie bis jetzt üblich war, sondern auch die Erfassung von Substanzen, die sich der chemischen Analyse entziehen oder nur mit Mühe auf diesem Wege bestimmt werden können.

Zur Lösung dieser Aufgaben war es daher angebracht, empfindliche physikalisch-chemische Analysenmethoden heranzuziehen. Specht[7] hat ein Verfahren ausgearbeitet, das Verunreinigungen in Spriten mit Hilfe infrarotspektroskopischer Methoden zu bestimmen gestattet. Verschiedene Beimengungen wurden aber dabei in unterschiedlicher Weise erfaßt. In jüngster Zeit wurde eine Analysenmethode für hochrektifizierten Sprit mit Hilfe des Ultraviolett-Spektrophotometers entwickelt[8], mit deren Ergebnissen eine so objektiv wie möglich durchgeführte Sinnesprüfung in 87% übereinstimmt. Dies gilt auch gleichzeitig als Beweis dafür, daß Qualität größtenteils durch die Art und Konzentration geringster Beimengungen von flüchtigen Stoffen bestimmt wird. Wesentlich aussichtsreicher und vielseitiger erscheint jedoch die Gaschromatographie, die in der schnellen Durchführungsmöglichkeit, Trennwirkung und Empfindlichkeit vielen anderen analytischen Methoden überlegen ist. Verschiedene Autoren[1,4] haben schon auf die Brauchbarkeit der Methode zur Untersuchung von Aromastoffen hingewiesen; bis jetzt liegt aber noch keine eingehende Untersuchung vor.

Experimentelles

Da die gesamte Duftstoffkonzentration eines alkoholischen Getränks etwa 0.2% beträgt (neben 99% Äthanol und Wasser), können diese Aromastoffe ohne vorangegangene Anreicherung gaschromatographisch nicht bestimmt werden. Infolge der hervorragenden Lösungseigenschaften des Äthanols ist eine Anreicherung der Duftstoffe auf chromatographischem Wege nicht möglich und weil Destillation zu unkontrollierbaren

Veränderungen der Aromastoffe führen kann, bleibt praktisch die Extraktion als einzig gangbarer Weg übrig.

Als besonders brauchbare Extraktionsmittel erweisen sich n-Pentan und Äther. n-Pentan allein ist nicht als allgemeines Extraktionsmittel verwendbar, weil es die höheren Alkohole äußerst schlecht extrahiert. Äther dagegen extrahiert die Duftstoffe sehr gut; dabei geht allerdings auch ein beträchtlicher Teil des Äthanols und Wassers in die ätherische Phase, die sich nur schwer entfernen lassen. Dadurch entstehen auch große Verluste an Duftstoffen. Emulsionen, die die Abtrennung der Ätherschicht erheblich erschweren, entstehen oft schon beim Ausschütteln von Getränken mit Äther.

Nimmt man dagegen eine Mischung von Äther und n-Pentan (2 : 1), so lassen sich die Duftstoffe sehr gut extrahieren; des weiteren hat man den Vorteil, daß nur wenig Äthanol und Wasser in der Pentan-Äther-Phase gelöst wird. Spuren von Äthanol können durch mehrmaliges Ausschütteln mit Wasser leicht entfernt werden, das Wasser wiederum mit frisch geglühtem $CaCl_2$ oder Na_2SO_4. Man hat dadurch den weiteren Vorteil, daß Äther und n-Pentan als azeotropes Gemisch (70% Äther und 30% n-Pentan[6]) bei 33°C überdestillieren, also bei einer Temperatur, wo Zersetzung der Duftstoffe kaum zu erwarten ist. Dampft man den so erhaltenen Extrakt auf einem Wasserbad von 32°C ein, so bleibt eine etwas gelbgefärbte, ölige Flüssigkeit von scharfem Geruch zurück, die jedoch bei Verdünnung noch den typischen Duft des Ausgangsmaterials aufweist. Während des Eindampfens hat also keine Änderung oder Zersetzung der Duftstoffe stattgefunden.

Das Konzentrat wurde jetzt mit dem Perkin-Elmer-Fraktometer, Modell 154 B, analysiert. In Abb. 1—3 sind die Gaschromatogramme von Cognac, Zwetschgenwasser und von verschiedenen Fraktionen einer Weindestillation wiedergegeben.

Bei den Analysen wurden jeweils 300 ml des Getränks mit 3×50 ml n-Pentan-Äthergemisch (1 : 2) extrahiert und der Extrakt bis auf 0,2 ml auf einem Wasserbad eingeengt.

Die Zuordnung der Banden ist durch Zusatz kleinster Mengen reiner Substanz zum Gemisch und nachfolgende gaschromatographische Trennung erhalten worden. Da nach dem Zusatz ein bestimmter Peak flächenmäßig zunimmt, kann man somit die betreffende Substanz identifizieren. Eine weitere Erhärtung dieser Ergebnisse erreicht man durch Ausscheidung von Verbindungen mit gleicher funktioneller Gruppe in Form nichtflüchtiger Derivate. Dadurch kann man auch feststellen, ob die einzelnen Banden eines Chromatogramms auf eine oder mehrere Substanzen zurückzuführen sind. Wird z. B. mit NaOH unter Rückfluß gekocht und anschließend eingeengt, so werden die Ester verseift und ihre Peaks erscheinen im Chromatogramm nicht mehr. In gleicher Weise

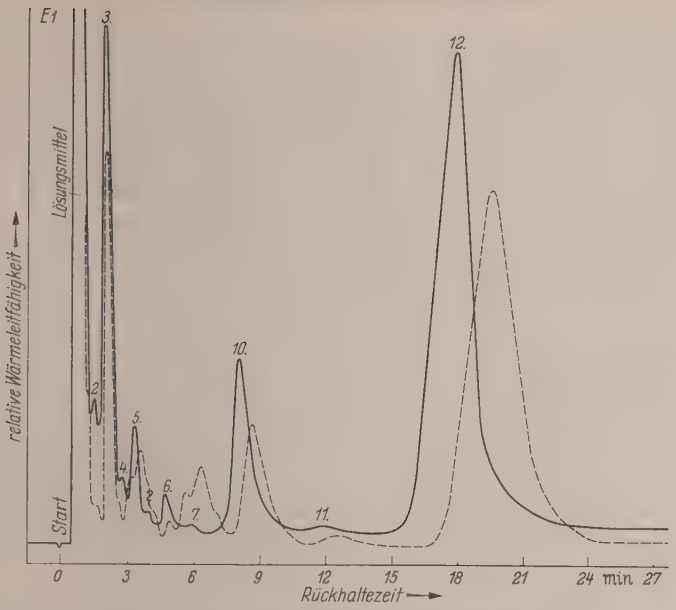


Abb. 1. Gaschromatogramme zweier Cognacs. 3 m Polyäthylenglykolsäule, Volumen der Probe 10 μl, Säulentemperatur 70° C, Durchfluß 45 ml H_2/min. Bezifferung wie bei Abb. 3

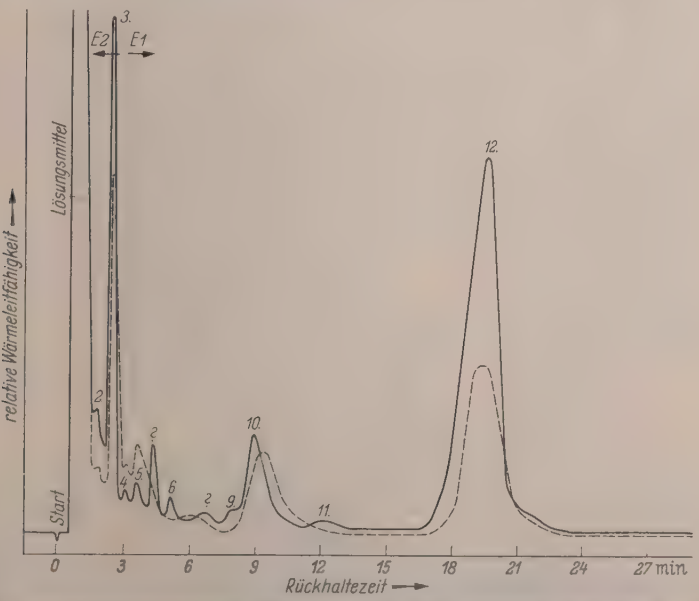


Abb. 2. Gaschromatogramm zweier Zwetschgenwasser. Säule, Temperatur, usw. wie bei Abb. 1, Bezifferung wie bei Abb. 3

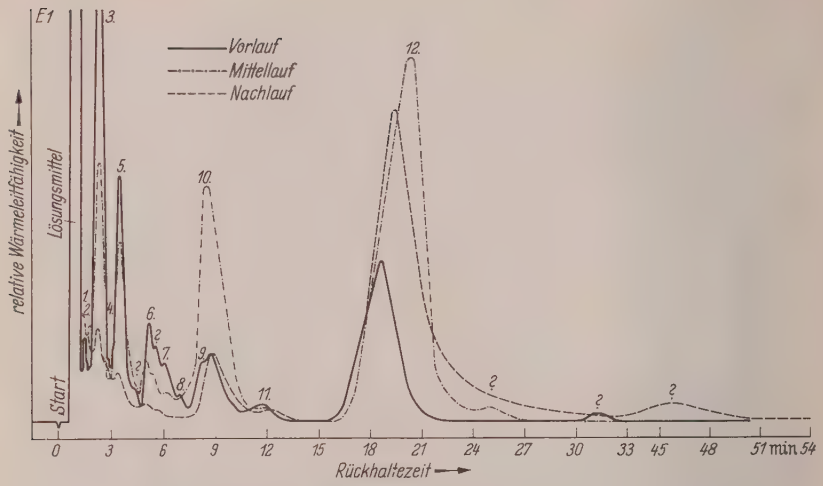


Abb. 3. Gaschromatogramme von Vorlauf, Mittellauf und Nachlauf bei einer Branntweindestillation. Säule, Temperatur, usw. wie bei Abb. 1

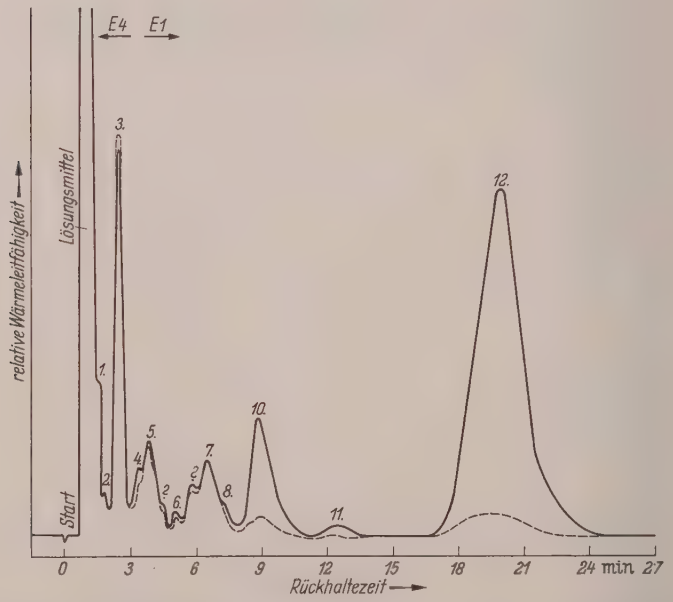


Abb. 4. Differenzchromatogramme eines konzentrierten Cognacextraktes. Säule, Temperatur, usw. wie bei Abb. 1, Bezifferung wie bei Abb. 3. —— Ursprünglicher Extrakt; ---- Nach Entfernung der Alkohole mittels 3,5-Dinitrobenzoylchlorid

werden Aldehyde aus dem Extrakt durch Zusatz von 2-Diphenylacetyl-1,3-indandion-1-hydrazon entfernt, das in ätherischer Lösung gelbe, kristallisierte Derivate mit Aldehyden und Ketonen gibt[2]. Alkohole kann man als 3,5-Dinitrobenzoesäureester abscheiden. Abb. 4 zeigt das Gaschromatogramm eines Cognacs und das Differenzchromatogramm nach Entfernung der Alkohole mittels 3,5-Dinitrobenzoylchlorid.

Aus den so erhaltenen Differenzchromatogrammen geht deutlich hervor, daß einer Bande meist mehrere Substanzen zuzuordnen sind. Um eine Übersicht über die Zusammensetzung eines alkoholischen Getränks zu bekommen oder um eine objektive Festlegung der Qualität zu erreichen, stört aber diese Tatsache nicht.

Analog den unterschiedlichen organoleptischen Eigenschaften verschiedener Cognacs treten auch deutliche Differenzen in deren Gaschromatogrammen hervor (siehe Abb. 1). Diese Unterschiede liegen sehr oft nicht in der qualitativen, sondern vielmehr in der quantitativen Zusammensetzung. In erster Linie sind es zweifellos die Ester, die nach Menge und Bedeutung den Hauptteil der Aromastoffe ausmachen. Sie entstehen dadurch, daß sich die Säuren vor und während der Destillation mit den anwesenden Alkoholen zu allen möglichen Estern vereinigen. Ihre wechselnden Mengenverhältnisse bedingen zum großen Teil das unterschiedliche Aroma verschiedener Getränke.

Bei der Analyse von Vor-, Mittel- und Nachlauf einer Branntwein-Destillation (siehe Abb. 3) ergibt sich, daß ein erheblicher Teil dieser Ester im Vorlauf angereichert wird und damit verloren geht. Die bedeutende Rolle, die azeotrope Gemische bei der Destillation spielen, ist auch hier wieder zu erkennen. Höhere Alkohole sind z. B. schon in größerer Menge in der ersten Fraktion (Vorlauf) vorhanden und nur in kleiner Menge in der letzten Fraktion (Nachlauf), die bei ungefähr 80° C überdestilliert. Aus den Volumenverhältnissen dieser 3 Fraktionen und aus den Chromatogrammen ergibt sich, daß mehr als 90% der höheren Alkohole bereits im Mittellauf vorhanden sind.

Um die Bedeutung dieser Unterschiede für die Qualität des Getränks festzustellen, ist es notwendig, solche Analysen an mehreren hundert Proben durchzuführen und sie mit einer so objektiv wie möglich durchgeführten Sinnesprüfung zu vergleichen.

Zusammenfassung

Es ist eine gaschromatographische Methode entwickelt worden, die eine Trennung und Identifizierung der Aromastoffe in alkoholischen Getränken ermöglicht. Die Methode beruht auf der Extraktion von Duftstoffen mittels n-Pentan-Äthergemisch, Anreicherung der Duftstoffe im Gemisch durch kontrollierte Destillation und anschließender gaschromatographischer Analyse. Auf diese Weise ergibt die Analyse verschiedener

alkoholischer Getränke erhebliche Unterschiede und es scheint möglich, die Methode zur Bestimmung der Qualität alkoholischer Getränke einzuführen.

Literatur

[1] Bayer, E.: Vitis I, 34 (1957) u. 298 (1958). — [2] Braun, R. H., and W. A. Mosher: J. Amer. chem. Soc. **80**, 3048 (1958). — [3] Frey, E., u. D. Wegener: Z. Lebensmittelunters. u. -Forsch. **104**, 127 (1956). — [4] Gygi, R., u. M. Potterat: Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **48**, 497 (1957). — [5] Hennig, K., u. F. Villforth: Vorratspflege u. Lebensmittelforsch. **5**, 181, 313 (1942). — [6] Horsley, L. H.: Analyt. Chemistry **19**, 508 (1947). — [7] Specht, H.: Die Branntweinwirtschaft **79**, 19 (1957). — [8] de Vries, M.: Unveröffentlicht. — [9] Webb, A. D., and R. E. Kepner: Food Res. **22**, 384 (1957).

Prof. Dr. R. Mecke, Freiburg i. Br., Hebelstraße 38

Über die Theorie der Massenspektren

Von
R. Taubert

Mit 4 Textabbildungen

(Eingegangen am 25. Mai 1959)

Der bekannte Katalog der Massenspektren vom Amerikanischen Petroleum-Institut[15] ist nicht nur ein unentbehrliches Orientierungsmittel für den Analytiker, sondern stellt darüber hinaus eine umfangreiche Sammlung empirischer Daten über organische Moleküle dar, deren theoretische Deutung und Auswertung gerade erst begonnen hat. Ein Massenspektrum theoretisch verstehen heißt: Die relativen Bildungswahrscheinlichkeiten der verschiedenen Ionen bei vorgegebenen Versuchsbedingungen aus den Moleküleigenschaften berechnen zu können. Versuchsbedingungen in diesem Sinne sind: Energie der ionisierenden Elektronen und die Temperatur des Gases. Beide Parameter haben einen tiefgreifenden Einfluß auf die Gestalt der Massenspektren.

Der Temperaturbegriff ist in diesem Zusammenhang etwas problematisch. Gemessen werden kann nur die Temperatur der Gefäßwandung, in der das Gas aufbewahrt bzw. ionisiert wird. Ob die Verteilung der Translations-, der Schwingungs- oder Rotationsenergie der Moleküle tatsächlich dieser Temperatur entspricht, hängt davon ab, ob die Moleküle hinreichend oft mit der Wand in Berührung gekommen sind, damit sich thermisches Gleichgewicht einstellen kann. Die zur Gleichgewichtseinstellung notwendige Stoßzahl ist ihrerseits durch die Größe des Akkomodationskoeffizienten festgelegt, der für die verschiedenen Freiheitsgrade durchaus verschieden sein kann[5].

Die theoretisch berechneten Bildungswahrscheinlichkeiten können nun noch nicht unmittelbar mit den tatsächlich gemessenen Relativintensitäten der Massenspektren verglichen werden, da die verschiedenen Ionen keineswegs mit gleicher Wahrscheinlichkeit bis zum Auffänger gelangen. Die Verschiedenheit der Nachweisempfindlichkeit des Spektrometers für die verschiedenen Ionengruppen *(Discrimination)* hat ihren Grund in drei besonderen Eigenschaften der Ionen: Masse[21], Anfangsenergie[1] und Zeitintervall zwischen dem Stoß des ionisierenden Elektrons und der Bildung des Bruchstückions in der Form, in der es das separierende Magnetfeld passiert.

Mehrfach geladene Ionen sollen hier nicht betrachtet werden. Ebenfalls ausgeschlossen sind Ionen, die infolge von Sekundärreaktionen bei erhöhtem Druck im Massenspektrometer beobachtet werden können.

Die Abhängigkeit der Nachweisempfindlichkeit von der Masse des betreffenden Ions wird hauptsächlich durch das magnetische Hilfsfeld verursacht, das man zur Bündelung der Elektronen im Ionisationsraum benutzt. Ionen verschiedener Masse durchlaufen in diesem Feld etwas verschiedene Bahnen, so daß eine Art Vordispersion zustande kommt (Tab. 1).

Tabelle 1. *Abhängigkeit des H_2-Spektrums vom Führungsfeld*
(Elektronenenergie 70 eV, 90°-Sektorfeld. $I(M_i)$ Intensität auf Massenzahl i)

	Magnetische Induktion des Führungsfeldes in Gauss			
	140	153	165	179
$\frac{I(M\,1)}{I(M\,2)}$	0,0037	0,0021	0,0008	0,0000

Mit „Anfangsenergie" (AE) bezeichnet man die kinetische Energie der Ionen im Augenblick ihrer Entstehung. Bei Molekülionen ist dies die thermische Translationsenergie; Bruchstückionen dagegen können bei der Dissoziation auf Kosten der inneren Energie des Moleküls kinetische Energie bis zu einigen Elektronenvolt erhalten. Die Abhängigkeit des Spektrums von der Ziehfeldstärke im Ionisationsraum, wie sie in Tab. 2 am Beispiel des 2,2-Dimethylbutans zum Ausdruck kommt, dürfte wesentlich auf die Verschiedenheit der Anfangsenergien zurückzuführen sein[25]. Ganz allgemein darf man annehmen, daß die AE dem Ionenbündel eine zusätzliche Divergenz vermittelt, so daß von den Ionengruppen mit hoher AE prozentual mehr Ionen in Quelle und Trennrohr verlorengehen, als von Ionen mit geringer AE. Dies gilt jedoch nicht für so „pathologische" Einstellungen der Ionenquelle wie die erste Einstellung in Tab. 2, bei der Ionen mit AE eindeutig bevorzugt sind.

Tabelle 2. *Relativspektrum 2,2-Dimethylbutan bei verschiedenen Ziehspannungen*[25]
(Elektronenenergie 70 eV, Ionenbeschleunigungsspannung 2 kV, 90°-Sektorfeld)

Masse	Ziehspannung U_z in Volt (Potential der Druckelektrode = 0)		
	−0,8	+6,6	+12,0
43	100	100	100
42	30,8	3,56	4,33
41	167	48,1	53,5
40	21,0	1,80	2,42
39	156	13,7	18,6
38	21,5	1,28	1,88
37	11,4	0,64	0,96
36	1,08	0,07	0,11
29	118	35,4	38,0
28	28,0	3.16	3,91
27	174	17,5	22,8
26	33,6	1,59	2,38
25	2,69	0,12	0,18

Der 3. Parameter, die „Lebensdauer" des Molekülions, wird uns im folgenden noch näher beschäftigen, so daß hier nicht weiter darauf eingegangen werden soll.

Zweiatomige Moleküle

Am einfachsten sollte das Massenspektrum des Wasserstoffmoleküls zu verstehen sein. Damit Ionisation stattfindet, müssen die stoßenden Elektronen mindestens eine kinetische Energie gleich der Ionisierungsenergie des Wasserstoffmoleküls $E_I(H_2) = 15{,}43$ eV besitzen[6]. Erhöht man die Elektronenenergie weiter, so beobachtet man oberhalb von 18,07 eV[6] auch H^+-Ionen. Die der Einsatzspannung (Appearancepotential AP) für das Auftreten von H^+-Ionen entsprechende Elektronenenergie $E_A(H^+)$ kann auf zwei Weisen als Summe aus einer Dissoziationsenergie E_D und einer Ionisationsenergie E_I geschrieben werden.

1. $E_I(H_2) = 15{,}427$ eV
   $E_D(H_2^+) = 2{,}648$ eV[9]
   $E_A(H^+) = 18{,}07_5$ eV

2. $E_D(H_2) = 4{,}476$ eV[9]
   $E_I(H) = 13{,}595$ eV[6]
   $E_A(H^+) = 18{,}07_1$ eV

Die wirklichen Verhältnisse werden zweifellos durch die Schreibweise 1 wiedergegeben: Das H_2-Molekül wird zunächst ionisiert. Die Dissoziation ist dann eine Folge der Ionisation. Die Schreibweise 2 dagegen bildet die Grundlage für die Berechnung von Molekülbindungsenergien neutraler Moleküle aus AP-Messungen.

Die Verhältnisse werden deutlicher, wenn wir die Potentialkurven des H_2-Moleküls und des H_2^+-Molekülions in Abb. 1 betrachten. Durch den Elektronenstoß geht das Molekül aus dem Grundzustand über in einen Zustand des Molekülions. Diesem Übergang sind mit dem Franck-Condon-Prinzip die einschränkenden Bedingungen auferlegt, daß sich Ort und Impuls der Kerne während des Überganges nicht wesentlich ändern dürfen. In bildlicher Ausdrucksweise sagt man, es findet ein vertikaler Übergang zwischen den beiden Potentialkurven statt.

In den Molekülgrundzustand sind die Wahrscheinlichkeitsverteilung des Kernabstandes für H_2 (breite Glockenkurve) und für D_2 (schmale Glockenkurve) eingezeichnet. Solange die Elektronenenergie 30 eV nicht übersteigt, sind demnach fast nur Übergänge zum $^2\Sigma_g^+$-Term möglich. Diese führen zur Dissoziation nur, wenn der Kernabstand $r < 0{,}6$ Å ist. Nimmt man an, daß die Übergangswahrscheinlichkeit zu diesem Term unabhängig vom Kernabstand ist, so ergibt sich das Verhältnis von H^+ zu H_2^+-Ionen proportional zur jeweiligen Fläche unter der Glockenkurve links und rechts von 0,6 Å. Schaeffer u. Hastings[22] haben diese zuerst von Stevenson[24] vorgenommene Berechnung verbessert durch die Zusatzannnahme, daß die Übergangswahrscheinlichkeit nicht konstant, sondern proportional der Differenz (Elektronenenergie — Höhe der H_2^+-Potentialkurve über dem Molekülgrundzustand) sei und auf diese Weise eine r-Abhängigkeit der Übergangswahrscheinlichkeit berücksichtigt. Ihre Ergebnisse sind in Tab. 3 angegeben. Die Übereinstimmung zwischen

Theorie und Experiment ist recht gut, so daß die theoretischen Vorstellungen sicher richtig sind.

Erhöht man die Elektronenenergie weiter, so werden Übergänge zum $^2\Sigma_u^+$-Term möglich, die sämtlich zur Dissoziation führen. Die Energiedifferenz zwischen der Potentialkurve dieses Terms und der Dissoziationsgrenze wird den Bruchstücken als kinetische Energie (AE) mitgegeben.

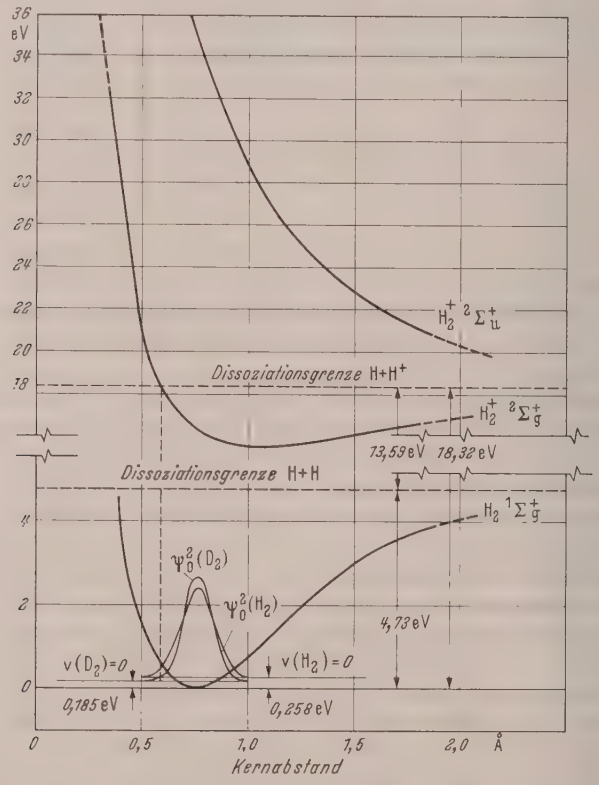


Abb. 1. Potentialkurven des H_2-Moleküls. $H_2(^1\Sigma_g^+)$ nach 9; $H_2(^3\Sigma_g^+)$ nach E. A. HYLLERAAS: Z. Phys. **71**, 739 (1931); $H_2^+(^2\Sigma_u^+)$ nach E. TELLER: Z. Phys. **61**, 458 (1930). Die eingezeichneten Verteilungen $\psi_0^2(H_2)$ und $\psi_0^2(D_2)$ sind der Einfachheit halber aus den Grundschwingungsquanten für den *harmonischen* Oscillator berechnet worden. Ihre Schwerpunkte sind in Wirklichkeit wegen der Anharmonizität etwas nach rechts verschoben

In Übereinstimmung mit der Theorie findet man bei ausreichender Elektronenenergie zwei Gruppen von H^+-Ionen; eine mit ungefähr thermischer Energie und eine Gruppe mit etwa 7 eV AE[16]. Die 1. Gruppe stammt aus Übergängen zum $^2\Sigma_g^+$-Term, die 2. aus Übergängen zum $^2\Sigma_u^+$-Term. Zu einer theoretischen Berechnung des H_2-Massenspektrums

für höhere Elektronenenergie müßte man die relativen Übergangswahrscheinlichkeiten zu den verschiedenen Elektronenzuständen des Molekülions kennen. Eine Berechnung für diesen Fall wurde bisher nicht versucht.

Wir sehen also, daß die Entstehung des Massenspektrums im Falle des H_2 durch das Franck-Condon-Prinzip beherrscht wird. Der primär

Tabelle 3. *Spektren der isotopen H_2-Moleküle bei einer Elektronenenergie von 30 eV nach Schaeffer u. Hastings*[22]

Der Berechnung wurden die Verteilungen für den anharmonischen Oscillator zugrunde gelegt

	H^+/H_2^+	D^+/D_2^+	T^+/T_2^+	$\frac{H^+/H_2^+}{D^+/D_2^+}$	$\frac{H^+/H_2^+}{T^+/T_2^+}$	$\frac{D^+/D_2^+}{T^+/T_2^+}$
Beobachtet	0,013	0,0070	0,0036	1,9	3,7	1,9
Berechnet	0,0159	0,0072	0,0038	2,2	4,2	1,9

erreichte Zustand des Molekülions ist bereits entscheidend dafür, ob Dissoziation stattfindet oder nicht. Ganz ähnlich dürften die Verhältnisse bei anderen zweiatomigen und einfachen mehratomigen Molekülen liegen.

Mehratomige Moleküle

Mit der Komplizierung des Molekülaufbaues nimmt die Zahl der Elektronenterme sehr schnell zu. Es muß dann mit einer charakteristischen Schwierigkeit gerechnet werden, die in Einzelfällen auch bei zweiatomigen Molekülen auftreten kann. Ob ein Molekülion dissoziiert oder nicht, hängt nicht mehr vom primär erreichten Anregungszustand allein ab. Auch wenn dieser stabil ist, d. h. wenn die angeregten Schwingungsterme noch unterhalb der in Betracht kommenden Dissoziationsgrenze liegen, ist ein Zerfall des Molekülions möglich und zwar im wesentlichen auf drei verschiedenen Wegen.

1. Übergang zu einem tieferliegenden Elektronenzustand unter Aussendung von Strahlung. Ist der erreichte Schwingungszustand instabil, so findet Dissoziation statt[4].

2. Strahlungsloser Übergang zu einem anderen Elektronenzustand. Zerfall aus diesem Zustand (Prädissoziation)[9].

3. Strahlungsloser Übergang zu einem anderen Schwingungszustand unter Erhaltung des Elektronenzustandes (Prädissoziation durch Schwingung, nur bei mehratomigen Molekülen möglich)[9].

Allen drei Prozessen ist gemeinsam, daß der Dissoziationsvorgang kein notwendig sofort eintretendes Ereignis ist, sondern ein statistisches. Der Dissoziationsvorgang kann daher als unimolekulare Zerfallsreaktion

behandelt werden. Der Zerfall wird beschrieben durch die bekannte Beziehung

$$k = -\frac{1}{N} \cdot \frac{dN}{dt} \,. \tag{1}$$

Mit $\tau = 1/k$ kann dem Molekülion eine Lebensdauer zugeordnet werden. Existieren verschiedene Zerfallsmöglichkeiten so gilt

$$\Sigma k_i = -\frac{1}{N} \cdot \frac{dN}{dt} \,. \tag{2}$$

Besitzt das resultierende Bruchstückion noch ausreichende Anregungsenergie, so kann sich der Prozeß wiederholen usw.: Das Molekülion zerfällt in mehreren, zeitlich aufeinanderfolgenden Stufen.

Derartige Prozesse sind seit längerer Zeit bekannt. Es handelt sich um die unter anderem in vielen Kohlenwasserstoffspektren auftauchenden metastabilen Ionen [10,17], die sich in diffusen Linien geringer Intensität bemerkbar machen.

Metastabile Ionen

Die im n-Butan-Spektrum bei der Massenzahl 31,9 auftauchenden Ionen stammen z. B. aus dem spontanen Zerfall metastabiler Butan-Molekülionen nach dem Schema:

$$C_4H_{10}^+ \rightarrow C_3H_7^+ + CH_3 \,. \tag{3}$$

Entsprechend gehört zur diffusen Linie bei Massenzahl 30,4 die Reaktion

$$C_4H_{10}^+ \rightarrow C_3H_6^+ + CH_4 \,. \tag{4}$$

Metastabile Ionen werden jedoch nicht nur als Folge von Primärzerfällen beobachtet. Im cis-2-Buten-Spektrum finden wir unter anderem den Zerfall

$$C_4H_7^+ \rightarrow C_2H_5^+ + C_2H_2 \tag{5}$$

bei Massenzahl 15,3, bei dem es sich also schon um die 2. Zerfallsstufe handelt.

Die Lebensdauern aller beobachteten Zerfälle liegen in der Größenordnung 10^{-6} bis 10^{-5} sec [11].

Eine genauere Untersuchung über die Entstehung der diffusen Linien zeigt nun, daß Zerfälle, die wesentlich schneller oder wesentlich langsamer als die bisher genannten verlaufen, zu den üblichen scharfen Linien führen würden, wie wir sie vom Hauptteil der Spektren her gewöhnt sind.

Die metastabilen Ionen, die sich durch diffuse Linien bemerkbar machen, nehmen im Vergleich zu den übrigen Ionen des Spektrums also nicht hinsichtlich ihrer Entstehungsart eine Sonderstellung ein, sondern lediglich hinsichtlich ihrer Lebensdauer im Bereich 10^{-6} bis 10^{-5} sec [18].

Man kann dies am einfachsten beim Sektorfeld-Spektrometer mit längeren feldfreien Bahnteilen verstehen. Wir nehmen an, daß beim Zerfall eines Ions der Masse M_1 ein Ion der Masse M_2 entsteht. Alle Ionen, die bereits im Ionisationsraum zerfallen, geben Anlaß zu einer scharfen Linie mit der Massenzahl M_2. Ionen, die im Beschleunigungsraum zerfallen, werden ziemlich gleichmäßig über das gesamte Spektrum mit kleineren Massenzahlen verstreut und heben somit lediglich den Untergrund in wahrscheinlich kaum meßbarem Maße an. Die Bruchstückionen, die im feldfreien Raum zwischen Ionenaustrittsspalt und Magnetfeld entstehen, erhalten von der ursprünglichen Beschleunigungsenergie eU_B nur den Bruchteil M_2/M_1 und erscheinen im Spektrum der Ionen, die das Trennfeld mit voller Energie eU_B passieren, bei der Massenzahl

$$M^* = M_2^2/M_1. \tag{6}$$

Eine Energiemessung an den in diffusen Linien auftretenden Ionen ermöglicht in Verbindung mit Gl. (6) eine eindeutige Berechnung von M_1 und M_2. Die Bruchstücke der im Trennfeld zerfallenden Ionen werden ebenfalls über das Spektrum verteilt, ohne zu einer Linie beizutragen. Die schließlich im feldfreien Raum zwischen Magnetfeld und Auffänger entstehenden Ionen werden zusammen mit den nicht zerfallenden Ionen bei der Massenzahl M_1 nachgewiesen.

Zu diffusen Linien tragen also nur die Ionen bei, deren Zerfallszeit von gleicher Größenordnung ist, wie die Flugzeit im feldfreien Raum zwischen Eintrittsspalt und Trennfeld. Diese Flugzeit liegt bei konventionellen Spektrometern und Massen zwischen 10 und 100 ME gerade bei 10^{-6} bis 10^{-5} sec.

Für das 180°-Spektrometer gilt im Prinzip das gleiche, doch bedarf es hier einer etwas genaueren Bahnanalyse[11].

Es muß darauf hingewiesen werden, daß derartige Zerfallsreaktionen auch durch Zusammenstöße mit neutralen Molekülen verursacht werden können[8]. Solche „stoßinduzierten" Zerfälle geben ebenfalls zu diffusen Linien Anlaß. Sie lassen sich aber in ihrer Druckabhängigkeit von den spontan zerfallenden Ionen leicht unterscheiden und sollen hier nicht weiter betrachtet werden.

Anfangsenergie

Ein weiterer Effekt, der durch die Annahme zeitlich aufeinanderfolgender Zerfallsreaktionen zwanglos gedeutet werden kann, findet sich bei der Betrachtung der Anfangsenergien der Bruchstückionen einfacher Paraffine[25] in Abb. 2.

Auffällig ist das Ansteigen der mittleren AE mit der Zahl der aufgebrochenen (C—H)-Bindungen, wie es besonders deutlich in der Gruppe mit der jeweils höchsten Zahl der C-Atome in Erscheinung tritt. Nimmt

man an, daß die (C—H)-Bindungen nacheinander aufbrechen, bei Butan etwa nach dem Schema*

$$58^+ \rightarrow 57^+ \rightarrow 56^+ \ldots, \qquad (7)$$

und macht man die plausible Annahme, daß für jede (C—H)-Bindung ungefähr der gleiche Energiebetrag in kinetische Energie umgesetzt wird,

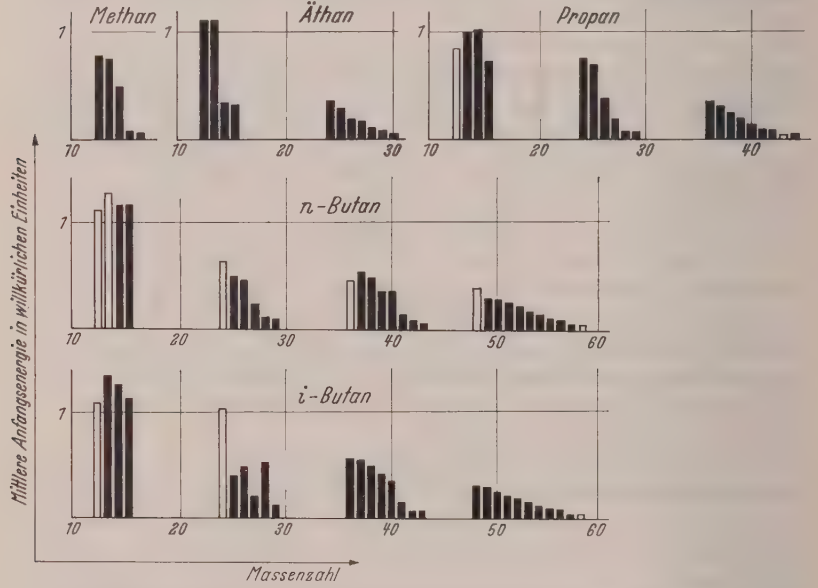


Abb. 2. Mittlere kinetische Energie der Bruchstückionen einiger leichter Kohlenwasserstoffe. Weiße Felder: Unsichere Werte

so läßt sich das Ansteigen der AE einfach als Aufsummieren der einzelnen Energiebeträge verstehen. Ein gleichzeitiges Aufbrechen aller (C—H)-Bindungen ließe dagegen aus Symmetriegründen eine weitgehende gegenseitige Kompensation der von den einzelnen Bindungen stammenden Anfangsimpulse erwarten, so daß z. B. C_4^+(M48) nicht die größte AE der C_4-Gruppe sondern eine relativ niedrige AE haben sollte.

Daß man bei Elektronenenergien von 50 . . . 100 eV an Stelle des Schemas (7) heute die Form (8) für richtiger hält, ändert am Prinzip dieser Interpretation nichts.

$$\begin{array}{l} 58^+ \rightarrow 57^+ \rightarrow 55^+ \rightarrow 53^+ \ldots \\ \qquad\rightarrow 56^+ \rightarrow 54^+ \ldots \\ \qquad\rightarrow 43 \rightarrow 41 \ldots \\ \qquad\rightarrow \ldots \end{array} \qquad (8)$$

* Die Ionen sind im folgenden durch ihre Massenzahlen gekennzeichnet.

Zerfallswege

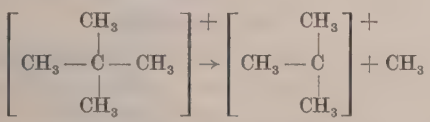
Zur quantitativen Durchführung der Theorie muß man aus den genannten Vorstellungen heraus die Zerfallswege ermitteln und die Zerfallskonstanten k_i berechnen. Sind diese bekannt, so steht einer Berechnung der Massenspektren selbst nichts mehr im Wege.

Für eine exakte Theorie ist der Begriff des Zerfallsweges eigentlich überflüssig. Es würde „genügen", die Zerfallskonstanten für alle möglichen Reaktionen zu berechnen. Es gäbe nur mehr oder weniger wahrscheinliche Reaktionen. In dieser Allgemeinheit würde die Spektrenberechnung jedoch ins Uferlose ausgeweitet, so daß man sich auf die wahrscheinlichsten Reaktionen und damit auf bestimmte Reaktionswege festlegen muß.

Eine Schwierigkeit liegt schon in dem Begriff „mögliche Reaktion". Möglich sind nicht nur Reaktionen, bei denen Bindungen aufgebrochen werden, wie in den Reaktionen

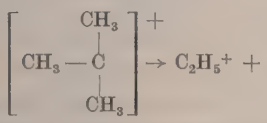
$$C_4H_{10}^+ \rightarrow C_4H_9^+ + H \tag{9}$$

oder



(10)

sondern genauso möglich sind innere Umlagerungen, bei denen sich zwei oder mehr Bindungen neu orientieren *(Rearrangement)*. Derartige Umlagerungen können bereits in der Summenformel des Restions augenfällig werden, wie in der Reaktion



(11)

Aber auch in Fällen, in denen die Summenformel des Restions durch einfachen Bindungsbruch erklärt werden könnte, muß mit einer Bindungsumordnung gerechnet werden; sei es, daß diese Umordnung beim neutralen Bruchstück stattgefunden hat, wie die bei der Besprechung der metastabilen Ionen genannte Reaktion (4) vermuten läßt, — oder sei es, daß die Strukturänderung beim Restion selbst vor sich gegangen ist.

(12)

Es liegen Anzeichen dafür vor, daß das $C_7H_7^+$-Ion kein Benzylion ist, wie man erwarten würde, sondern ein durch innere Umlagerung entstandenes Tropyliumion[20]. Viele dieser „verborgenen" Umlagerungen sind mit Hilfe der entsprechenden mit ^{13}C oder ^2H markierten Verbindung aufgeklärt worden[14].

Die Interpretation der Bildung von Bruchstückionen als zeitlicher Folge mehrerer statistischer Ereignisse, zwischen denen jeweils Zeitintervalle liegen, die größer sind als die Zeitdauer einer Valenzschwingung, machen das Zustandekommen solcher Bindungsumordnungen ohne weiteres verständlich.

Ein weiteres Hilfsmittel bei der Erschließung des Reaktionsweges, das bisher wohl am meisten benutzt worden ist, sind energetische Betrachtungen. So entstehen bei der Reaktion

$$C_3H_8^+ \rightarrow C_3H_6^+ + \ldots \tag{13}$$

nicht etwa 2 getrennte Wasserstoffatome sondern 1 Wasserstoffmolekül, wie aus den entsprechenden Appearancepotentialen deutlich wird[6*].

Weitere Hinweise liefern schließlich das Auftreten metastabiler Ionen[13], systematische Untersuchungen der Anfangsenergien und der Verlauf der Ionisierungskurven bei niedrigen Elektronenenergien[13]. Nach Festlegung des Reaktionsweges — was ohne jede Willkür kaum möglich ist — verbleibt als Hauptaufgabe die Berechnung der Zerfallskonstanten.

Zerfallskonstanten

Zur Berechnung der k_i benutzt man als Molekülmodell ein System von n lose gekoppelten Oscillatoren[19,23], die mit den Normalschwingungen des Moleküls bzw. des Ions zu identifizieren sind. Um innere Rotationsmöglichkeiten zu berücksichtigen, können in die Betrachtung starre Rotore mit einbezogen werden[19]. Im folgenden wollen wir uns jedoch ausschließlich auf oscillatorische Freiheitsgrade beschränken. Beim Ionisationsvorgang ändern sich momentan alle „Federkonstanten" und Gleichgewichtsabstände unseres Modells, so daß die verschiedenen Oscillatoren des Ions mehr oder weniger angeregt sein können, auch wenn sie sich im neutralen Molekül alle im Grundzustand befunden haben. Die Gesamt-Schwingungsenergie des Ions sei E. Sie ist in der Näherung der Normalschwingungen einfach die Summe der den einzelnen Oscillatoren zugehörigen Anregungsenergien ε_i.

$$E = \sum_i^n \varepsilon_i. \tag{14}$$

Infolge der angenommenen Kopplung kann die Energie von Freiheitsgrad zu Freiheitsgrad wandern, so daß sich die ε_i im Laufe der Zeit ändern können, während E konstant bleibt. Für jede Valenzschwingung gibt es dann eine Grenzenergie ε_{0i}, bei deren Überschreitung „die Feder reißt", d. h. Dissoziation stattfindet**. Für die verbleibenden Bruchstücke kann sich der Vorgang wiederholen.

* Weitere Einzelheiten über energetische Überlegungen finden sich in den Arbeiten [2,7,13,19].

** Diese Beschreibung des unimolekularen Zerfalls geht zurück auf Rice und Ramsperger, J. Amer. chem. Soc. **49**, 1617 (1927).

Dieses Modell paßt offensichtlich recht gut zu dem Prozeß (3) von S. 337. Ob es berechtigt ist, die aus diesem Modell folgenden quantitativen Beziehungen allgemein bei der Berechnung der Massenspektren anzuwenden — und dies wird heute ausschließlich getan[2,3,7,13,19] —, ist zumindest zweifelhaft.

Bei der Berechnung der k_i muß noch die Annahme des statistischen Gleichgewichtes gemacht werden, d. h. alle mit der Forderung E = konst. verträglichen Zustände sollen gleich wahrscheinlich sein. Die Ableitung läuft dann im Grunde auf die Berechnung von Teilvolumina des 2 n-dimensionalen Phasenraumes des Oscillatorsystems hinaus.

Definieren wir nämlich Φ_{ges} als Volumen des Phasenraumes für Energiezustände zwischen E und $E + dE$ und ferner Φ_{inst} als das Teilvolumen von Φ_{ges}, in dem die Zustände liegen, für die $\varepsilon_i \geqslant \varepsilon_{oi}$ ist, so ist Φ_{inst}/Φ_{ges} gleich der Wahrscheinlichkeit, das System in einem Zustand zu finden, in dem eine „Dissoziation" aus dem $i$ten Freiheitsgrad heraus möglich ist. Wir erhalten dann

$$k_i = \nu_i \frac{\Phi_{inst}}{\Phi_{ges}} \tag{15}$$

oder — wie im Anhang an Hand einer Plausibilitätsbetrachtung gezeigt wird —

$$k_i = \nu_i \left(\frac{E - \varepsilon_{oi}}{E}\right)^{n-1} \tag{16}$$

wobei der Frequenzfaktor ν_i von der Größenordnung der Molekülschwingungsfrequenzen sein muß. Er wird von einer genauen Theorie mitgeliefert[19,23]. Die Beziehung (16) wurde bereits 1928 von Kassel[12] für den unimolekularen Zerfall neutraler Moleküle angegeben.

Auswertung

Um mit der Beziehung (16) rechnen zu können, müssen n, ν_i, ε_{oi} und E bekannt sein. Für ein nichtlineares N-atomiges Molekül ohne innere Rotationsmöglichkeiten ist n bekanntlich $3N - 6$. Die ν_i sind zwar prinzipiell der Theorie zugänglich, werden aber meistens nur ziemlich grob abgeschätzt und innerhalb gewisser Grenzen als freie Parameter behandelt. Tab. 4 zeigt die von Friedman, Long u. Wolfsberg[7] beim 1-Propanol-Zerfall benutzten ν_i.

Die ε_{oi} berechnet man aus den Differenzen entsprechender Appearancepotentiale. Entsteht z. B. A^+ durch die Reaktion $(AB)^+ \rightarrow A^+ + B$, und sind $E_A(AB^+)$ und $E_A(A^+)$ die den entsprechenden Appearancepotentialen zugehörigen Elektronenenergien, so benutzt man ΔE_A als Aktivierungsenergie ε_0 der betreffenden Reaktion.

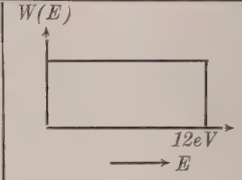
Über die Anregungsenergie E kann man lediglich plausible Annahmen machen, allenfalls grobe Abschätzungen. Da die Energieterme eines mehratomigen Moleküls sehr eng liegen, hat man auf jeden Fall mit

einer quasikontinuierlichen Verteilung $W(E)$ zu rechnen. In Ermangelung einer genauen Kenntnis setzt man $W(E)$ als Rechteckverteilung an, wobei E_{max} noch als freier Parameter dient.

Das hier beschriebene und bisher ausschließlich angewandte Verfahren, die kritischen Energien ε_{oi} von Gl. (16) mit den Differenzen entsprechender Appearancepotentiale zu identifizieren, wird durch das Oscillator-

Tabelle 4. *Berechnung des 1-Propanol-Spektrums nach Friedman, Long und Wolfsberg*[7]

Ion	Relativintensitäten in Bruchteilen der Totalionisation	
	exp.	theor.
$C_3H_7OH^+$	0,051	0,08
$C_2H_6OH^+$	0,063	0,08
$C_3H_7^+$	0,024	0,01
$C_3H_6^+$	0,057	0,07
$C_3H_5^+$ / $C_3H_3^+$	0,064	0,12
CH_2OH^+	0,475	0,42
COH^+ / CO^+	0,087	0,17
$C_2H_5^+$	0,045	0,02
$C_2H_3^+$	0,067	0,03



$\tau: 10^{-5}$ sec
U_e: 75 Volt
Frequenzfaktoren:
$\nu(C - C) = 10^{14}\ sec^{-1}$
$\nu(OH + \ldots) = 10^{14}\ sec^{-1}$
$\nu(H - \ldots) = 10^{12}\ sec^{-1}$
$\nu(H_2 + \ldots) = 10^{9}\ sec^{-1}$
$\nu(H_2O + \ldots) = 10^{9}\ sec^{-1}$

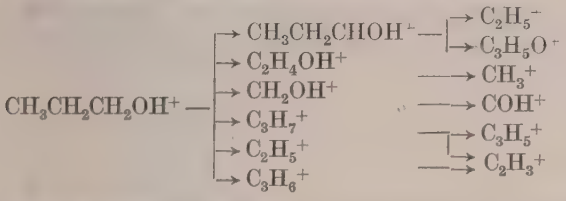
modell keineswegs gerechtfertigt. Dieses Verfahren unterscheidet offensichtlich nicht mehr zwischen Elektronenenergie und Schwingungsenergie und setzt für E einfach die Summe aus beiden Energieanteilen, während beim Oscillatormodell ausschließlich von Schwingungsenergie die Rede ist (s. jedoch [13,19]).

Wie wir bei der Besprechung der metastabilen Ionen gesehen haben, werden die hauptsächlich vorhandenen scharfen Linien eines Spektrums von den Ionen gebildet, die noch vor Eintritt in den Beschleunigungsraum der Ionenquelle entstanden sind, und erst zwischen Magnetfeld und Auffänger oder gar nicht mehr weiterzerfallen. Im eigentlichen Ionisationsraum halten sich die Ionen je nach ihrer Masse sowie Konstruktion und Potentialgebung der Ionenquelle etwa $10^{-7} \ldots 10^{-5}$ sec auf. Das Massenspektrum liefert also eine Momentaufnahme des Zerfallszustandes 10^{-7} bis 10^{-5} sec nach dem eigentlichen Ionisationsprozeß.

Der Gang der Rechnung ist folgender: Auf Grund des Zerfallsweges und der bekannten k_i wird der Zerfallszustand, d. h. werden die Relativintensitäten der verschiedenen Ionen in Abhängigkeit von E berechnet (Abb. 3) und danach das endgültige Spektrum durch Mittelung über $W(E)$*.

* Der Energiegehalt E_f eines Folgeions wird dabei angenähert durch die Beziehung $E_f = (E - \varepsilon_0)\,(n_f - 7)/(n - 7)$, wobei n_f und n die Zahl der oscillatorischen Freiheitsgrade des Folgeions und des Ausgangsions angeben[7]. Möglicherweise auftretende Anfangsenergie wird bei der Energiebilanz nicht berücksichtigt.

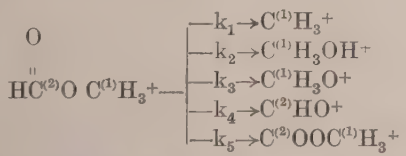
Eine solche Berechnung wurde erstmalig von Rosenstock, Wallenstein, Wahrhaftig u. Eyring[19] am Propan durchgeführt. Ein weiteres Beispiel, die Berechnung des 1-Propanol-Spektrums nach Friedman, Long u. Wolfsberg[7] ist in Abb. 3 und Tab. 4 wiedergegeben. Der Berechnung ist das folgende Zerfallsschema zugrunde gelegt.



(17)

Das Zerfallsbild 10^{-5} sec nach der Ionisation gibt Abb. 3 (S. 346) wieder.

Die Theorie versagt erwartungsgemäß dort, wo die Reaktion über verschiedene Elektronenzustände läuft. Dieser Fall liegt z. B. vor, wenn Ionen mit komplementärer Ladungsverteilung als Primärprodukte entstehen. So geben King u. Long[13] für Methylformiat bei 70 eV Elektronenenergie das folgende Zerfallsschema an



(18)

$\varepsilon_{01} = 3{,}2$ eV, $\varepsilon_{02} = 0{,}4$ eV, $\varepsilon_{03} = 1{,}3$ eV, $\varepsilon_{04} = 3{,}0$ eV, $\varepsilon_{05} = 1{,}3$ eV.

Die Ionen $C^{(1)}H_3O^+$ und $C^{(2)}HO^+$ entstehen beide durch Aufbrechen der gleichen ($C^{(2)} - O$)-Bindung, lediglich verbleibt die Ladung einmal beim $C^{(1)}H_3O$ und das andere Mal bei $C^{(2)}HO$ (komplementäre Ladungsverteilung). Man sollte erwarten, daß die Frequenzfaktoren für beide Reaktionen in der gleichen Größenordnung liegen. Stattdessen finden King u. Long[13], daß man ein Verhältnis $\nu_3/\nu_4 \approx 2 \cdot 10^{-3}$ annehmen muß, um einigermaßen Übereinstimmung mit der Erfahrung zu erhalten. Es gibt 2 Möglichkeiten, diesen Widerspruch formal aufzulösen.

1. Man kann an Stelle von n (Zahl der Freiheitsgrade) ein n_{eff} einführen. Im vorliegenden Fall würde $n_{eff} \approx 6$ (statt $n = 17$) auch für $\nu_3/\nu_4 \approx 1$ ungefähr das richtige Intensitätsverhältnis für die beiden komplementären Ladungsverteilungen ergeben. Die zu diesem Formalismus gehörende Interpretation würde besagen, daß der Energieaustausch bevorzugt nur zwischen einem Teil der Freiheitsgrade stattfindet.

2. Bei der 2. Möglichkeit muß man die Anregungsenergie E des Molekülions etwas anders interpretieren. Bisher hatten wir — entgegen unserer Modellvorstellung — unter E den gesamten Energieinhalt des

Moleküions, bestehend aus Elektronenenergie und Schwingungsenergie, verstanden (Abb. 4a). Versteht man dagegen — in konsequenter Anwendung des Modells — unter E nur die Schwingungsenergie im jeweiligen Elektronenzustand so muß das Schema Abb. 4a abgeändert werden wie in 4b angegeben. Wir nehmen dabei an, daß der Zerfall Nr. 3 (18) aus dem Grundzustand erfolgt, der Zerfall 4 aus dem angeregten Zustand, den wir in Abb. 4b mit (1) bezeichnet haben. Gl. (16) ist dann für Zerfälle aus verschiedenen Elektronenzuständen mit verschiedenen Zahlenwerten zu schreiben. Im Energieterm bleibt der Zähler unberührt, während sich der Nenner entsprechend ändert. Auch auf diese Weise kann das Verhältnis der Frequenzfaktoren ν_3/ν_4 zu 1 gemacht werden.

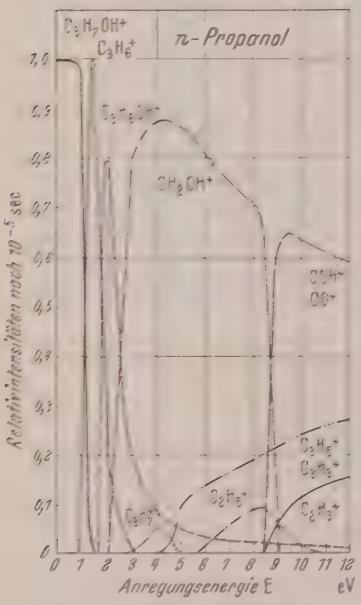


Abb. 3

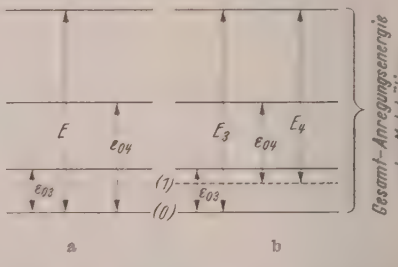


Abb. 4

Abb. 3. Zerfallsbild für 1-Propanol$^+$ 10^{-5} sec nach erfolgter Ionisation in Abhängigkeit von der Anregungsenergie E

Abb. 4a u. b. Energieschema für die Zerfälle 3 und 4 in Schema (18). In 4a ist unter E die Summe aus Elektronenenergie und Schwingungsenergie gerechnet vom Grundzustand (0) des Molekülions zu verstehen, in 4b nur die Schwingungsenergie. Dabei ist angenommen, daß der Zerfall 3 vom Grundzustand (0) ausgeht und der Zerfall 4 von einem höher liegenden Zustand (1)

Es ist zu erwarten, daß auch nach Klärung des Problems der Frequenzfaktoren und der Energieverteilung die Theorie noch nicht ihre endgültige Form besitzt. Sicherlich muß die Verschiedenheit der beim Zerfall beteiligten Elektronenkonfigurationen auf irgend eine Weise in die Betrachtungen mit einbezogen werden, wofür zunächst jedoch kein Weg zu sehen ist. Immerhin sind die bisher erreichten Ergebnisse so ermutigend, daß an der Richtigkeit des Grundgedankens — die Massenspektren durch die Annahme unimolekularer Zerfallsreihen zu deuten — nicht mehr gezweifelt werden kann.

Anhang

Die Schwingungsenergie E kann bei geeigneter Normierung als Quadrat eines Radiusvektors im 2 n-dimensionalen Phasenraum aufgefaßt werden.

$$E = \sum_{i}^{n} (a_i q_i^2 + b_i p_i^2) = \sum_{k}^{2n} \chi_k^2 \,. \tag{19}$$

Das zum Energiebereich $0 \ldots E$ gehörige Phasenvolumen $\Phi_{0 \ldots E}$ ist dann proportional dem Inhalt einer 2 n-dimensionalen Kugel vom Radius E.

$$\Phi_{0 \ldots E} \sim E^n. \tag{20}$$

Entsprechend gilt

$$\Phi_{E \ldots E+dE} = \Phi_{ges}$$

$$\Phi_{ges} = \frac{d\Phi_{0 \ldots E}}{dE}\, dE \sim E^{n-1} dE \,. \tag{21}$$

Die Zustände, bei denen Zerfall aus dem $i$ten Freiheitsgrad möglich ist, sind dadurch charakterisiert, daß die auf die restlichen $n-1$ Freiheitsgrade verteilte Energie $E' = E - \varepsilon_i$ zwischen 0 ($\varepsilon_i = E$) und $E - \varepsilon_{oi}$ ($\varepsilon_i = \varepsilon_{oi}$) liegt. Für dieses den instabilen Zuständen zugehörige Phasenvolumen gilt dann

$$\Phi_{inst} \sim (E - \varepsilon_{oi})^{n-1} dE. \tag{22}$$

Aus (21), (22) und (15) folgt dann die gesuchte Beziehung (16).

$$k_i = \nu_i \left(\frac{E - \varepsilon_{oi}}{E} \right)^{n-1} .$$

Man könnte nun für das angeregte Molekülion eine „Temperatur" definieren durch die Beziehung

$$E = n k T .$$

Für $n \to \infty$ und $E/n = kT =$ konst. erhält man dann die Beziehung (23), in der die Wahrscheinlichkeit, das Ion in einem instabilen Zustand vorzufinden, durch den Boltzmann-Faktor wiedergegeben wird.

$$\lim_{\substack{n \to \infty \\ E/n = \text{konst}}} \nu_i \left(1 - \frac{\varepsilon_{oi}}{E}\right)^{n-1} = \nu_i e^{-\frac{\varepsilon_{oi}}{kT}} . \tag{23}$$

Der vielleicht naheliegende Ansatz (23) ist also nur für Moleküle mit sehr viel Schwingungsfreiheitsgraden zulässig, wobei es noch keineswegs sicher ist, daß sich die Anregungsenergie wirklich über alle Freiheitsgrade gleichmäßig verteilt. Ebensogut wäre es möglich, daß sich die Energie bei großen Molekülen je nach Anregung bevorzugt innerhalb bestimmter Gruppen von Freiheitsgraden austauscht.

Literatur

[1] Berry, C. E.: Phys. Rev. **78**, 597 (1950). — [2] Chupka, W. A.: J. chem. Physics **30**, 191 (1959). — [3] Collin, J.: Bull. Soc. roy. Sci. Liège **25**, 520 (1956). — [4] Siehe z. B. A. S. Coolidge, H. M. James and R. D. Present: J. chem. Physics **4**, 193 (1936). — [5] Ehrhardt, H., u. O. Osberghaus: Z. Naturforsch. **13a**, 16

(1957). — [6] Field, F. H., and J. L. Franklin: Electron Impact Phenomena, New York, 1957. — [7] Friedman, L., F. A. Long and M. Wolfsberg: J. chem. Physics **27**, 613 (1957). — [8] Henglein, A., u. H. Ewald: NBS Circular **522**, S. 205. — Melton, C. E., M. M. Bretscher and R. Baldock: J. chem. Physics **26**, 1302 (1957) u. a. — [9] Herzberg, G.: Diatomic Molecules, New York 1950, S. 99. — [10] Hipple, J. A., R. E. Fox u. E. U. Condon: Phys. Rev. **69**, 347 (1946). — [11] Hipple, J. A.: Phys. Rev. **71**, 594 (1947). — [12] Kassel, L. S.: J. physic. Chem. **32**, 225 (1928). — [13] King, A. B., and F. A. Long: J. chem. Physics **29**, 374 (1958). — [14] Collin, J.: Study of the Rearrangement Processes in Mass Spectrometry by Means of Labelled Compounds, in „Joint Conference on Mass Spectrometry London 1958", London: Pergamon Press 1959 (im Druck). — McLafferty, F. W.: Analyt. Chemistry **31**, 82 (1958). — Langer, A. and C. P. Johnson: J. physic. Chem. **61**, 891 (1957) u. a. — [15] Mass Spectral Data, API Research Project 44. — [16] Osberghaus, O., u. R. Taubert: Angew. Chem. **63**, 287 (1951). — [17] Rosenstock, H. M., u. C. E. Melton: J. chem. Phys. **26**, 314 (1957) u. a. — [18] Rosenstock, H. M., A. L. Wahrhaftig and H. Eyring: J. chem. Physics **23**, 2200 (1955). — Krauss, M., A. L. Wahrhaftig and H. Eyring: Ann. Rev. Nuclear Sci. **5**, 241 (1955). — [19] Rosenstock, H. M., M. B. Wallenstein, A. L. Wahrhaftig and H. Eyring: Proc. nat. Acad. Sci. **38**, 667 (1952). — [20] Rylander, P. N., S. Meyerson and H. M. Grubb: J. Amer. chem. Soc. **79**, 842 (1957). — [21] Schaeffer, O. A.: J. chem. Physics **18**, 1681 (1950). — [22] Schaeffer, O. A., and J. M. Hastings: J. chem. Physics **18**, 1048 (1950). — [23] Slater, N. B.: Proc. Roy. Soc. (London) A, **194**, 112 (1948). — [24] Stevenson, D. P.: J. chem. Physics **15**, 409 (1947). — [25] Taubert, R.: Kinetic Energy of Fragment Ions, in „Joint Conference on Mass Spectrometry London 1958". London: Pergamon Press 1959 (im Druck).

Dr. R. Taubert, Braunschweig, St. Wendelstr. 51

The British Petroleum Company Limited Research Centre, Sunbury on Thames Middlesex (England)

High Molecular Weight Mass Spectrometry

Experience with a Modified Metropolitan-Vickers MS 2 Mass Spectrometer

By

E. Thornton and **A. R. West**

With 5 Figures in the Text

(Received April 15, 1959)

A standard Metropolitan-Vickers MS 2 mass spectrometer has been modified to facilitate the examination of materials of molecular weights up to 700–800. The resolution which can readily be achieved is 1 in 600 at mass 600. The performance of the instrument has been assessed by examining petroleum products using the techniques developed by American workers. The published American mass spectral data have all been obtained on electrostatic scanning instruments and, hence, have not

been directly used on the modified MS 2 electromagnetic scanning instrument. Instead, spectra of all the readily available pure materials in this high mass range have been obtained and compared with the corresponding published American spectra. By this means correlation factors have been determined and applied to other published data in order to adapt it for use with the modified MS 2 instrument. Subsequently, methods for examining samples having molecular weights up to 800 have been investigated and used successfully. But in this paper it is mainly the examination of paraffin waxes extending over a carbon number range from 16 to 40 which is discussed. Quantitative results were obtained for normal and isoparaffins, condensed and non-condensed cycloparaffins and alkylbenzenes. In general, the results obtained follow the same pattern as those appearing in the literature.

Introduction

Mass Spectrometry has been applied successfully to the examination of high molecular weight petroleum fractions for a number of years. Most of the published work has been carried out using American commercial instruments[1,4–6].

This paper deals with experience gained at the BP Research Centre in the use of a Metropolitan-Vickers Spectrometer for work in this field.

In conjunction with the manufacturers, the standard Metropolitan-Vickers MS 2 Spectrometer has been modified to permit the examination of high molecular weight materials and the modifications made can be classified under five headings:

1. The provision of a higher resolution source assembly,
2. the provision of a new ion collector assembly with a variable width collector slit,
3. the replacement of the original magnet by a larger one and the provision of a new magnet power supply and its associated scanning circuits,
4. the modification of the electrometer amplifier for use with a galvanometer type recorder, and
5. the construction of an all glass heated inlet system suitable for the introduction of liquid samples up to a molecular weight of about 800.

1. The High Resolution Source

The high resolving power source differs from the standard source in the following respects; the 0.008 inch definition slit is replaced by one of 0.002 inch which is positioned about 6 mm nearer the ionization chamber. The new slit plate, unlike the original one, is no longer directly earthed but is connected by a high insulation lead to the second

electrometer where it is connected to earth via a 330 megohm resistor. This new arrangement is intended for the measurement of 'total ion intensity', but in the work presented no use has been made of this system.

2. The Ion Collector Assembly

This is of the single collector type and replaces the original fixed slit double collector unit. The effective width of the slit may be varied from 0.040 inch to 0.005 inch by varying the potential on one of the plates and the circuitry is arranged so that this potential is varied in association with the magnet current as the spectrum is scanned. Therefore by suitable adjustment of the collector slit width and scanning speeds it is possible to arrange that the peak width is reasonably constant and that the spacing of the peaks is approximately uniform throughout the spectrum.

3. The Magnet and Scan Circuits

The new magnet has a yoke of cross section approximately 18 square inches (about twice that of the original) whilst the gap is a little less and the pole face area is considerably smaller than those of the original magnet. This was achieved by shaping the faces to the curve of the analyser tube. The maximum current in the field coils is 350 mA which focusses ions of about mass 700 when the accelerating voltage is 2000.

A new magnet power supply unit was supplied to provide a stabilised current for the magnet, the original unit having only a maximum current output of 250 mA. Gas filled rectifiers are used instead of hard valves for voltage regulation and the 250 V ac supply is taken from a "Sorensen" voltage regulator.

The scan circuit is designed to provide three mass ranges: 2–20, 12–120, 60–700; a manual scan potentiometer enables any mass in these ranges to be selected and also selects the mass number from which any scan may be started.

4. The Electrometer Amplifier and Recorder

The original system on the MS 2 was a pen recorder, with range change mechanism, driven by a general purpose high gain amplifier. These were replaced by a high speed galvanometer recorder driven by the same amplifier suitably modified. The modified amplifier consists essentially of three sections; an electrometer amplifier, a low pass filter (band width-7 cps) and an impedance converter to drive the recorder. Both the electrometer amplifier and the impedance converter have 100 per cent negative feed back to give unity gain.

5. Heated Inlet System

The vapour reservoir of the inlet system (Fig. 1) is a 1.5 litre pyrex flask. It is kept at a constant and even temperature by means of a

circulating air stream. The inlet valve is situated at the end of a short vertical arm from the top of the flask and consists of a sinter cup sealed with gallium.

The tube connecting the ion source to the flask terminates in a sinter at the centre of the flask and both this tube and the inlet arm each have a separately wound heater. The pump-out valve for the system is constructed of glass and is again gallium sealed. The sealing cap is raised by means of a magnet and soft iron slug sealed in the stem of the sealing cup. Gallium is chosen as the sealing liquid because of its extremely low vapour pressure at high temperatures. Temperature measurement is by means of numerous copper-constantan thermocouples spaced throughout the heated inlet system and a Cambridge meter; each heater in the system is regulated through its own autotransformer. The whole inlet system is mounted on a harness which is attached to the analyser tube so that the tube position may be adjusted with little risk of fracturing the glass inlet of the ion source. The manner of mounting is shown in Fig. 2. Samples are introduced through the gallium sealed inlet by means of a micropipette, the top of which is placed in contact with the sinter beneath the gallium.

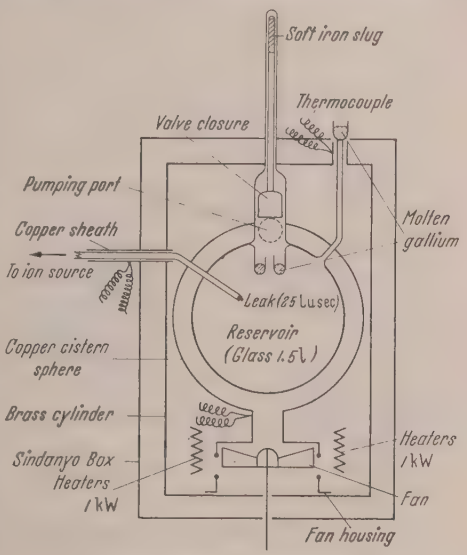


Fig. 1. Sample Handling Plant

Resolution and Source Cleaning

It was decided before the modifications were made that a resolution of 1 in 600 at mass 600 would be desirable for the work envisaged for the instrument. In setting up the spectrometer for maximum resolution use was made of the actual mass difference of carbon dioxide and propane at the nominal molecular weight of forty-four. This difference is of the order of 1 in 600.

A mixture of carbon dioxide and propane was introduced into the spectrometer, the mixture being such that the 44 + peaks from each

material were approximately equal and the manual slit width control was set for maximum resolving power. Maximum resolving power was indicated by the smallest valley to peak ratio based on measurements from zero to the valley and to the two peaks (Fig. 3). When this condition was obtained, the position of the analyser tube was then progressively altered in the magnetic field and the ratio of valley to peak calculated at each position. When the smallest valley to peak ratio had been obtained further slight adjustments were made to the ion source controls to obtain the ultimate maximum resolution.

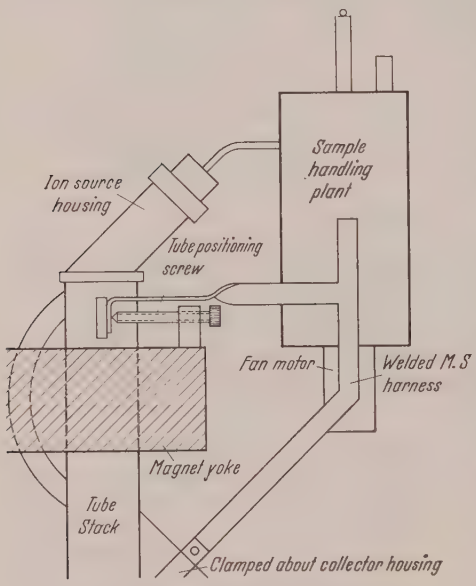


Fig. 2. Sample Handling Plant Mounting

It was found that the resolution obtainable by this method was a very good indication of the resolution which could be expected for two adjacent peaks separated by one mass number at about 600 mass numbers. Using this procedure it was found that the resolution of 1 in 600 at mass 600 could readily be achieved.

It was, however, found that the resolution tended to deteriorate as the source became dirty due to the introduction of the heavy samples being examined. This deterioration in resolution was such that a source required cleaning every ten days or so and after discussions with Metropolitan-Vickers a system of source cleaning was established for use in the laboratory at Sunbury. Two spare sources are held so that in the event of a fault occurring shortly after the introduction of a clean source, a spare is still available. In general, a new source can be fitted within an hour and the instrument recommissioned in less than a day.

Subsequently, it was found that the life of the source at the required resolution could be successfully prolonged by the application of a high frequency spark between the filament and the cage at a time when the resolution was beginning to fall. This treatment has proved so successful that the time between source changes for cleaning purposes has been extended to the order of three months.

Assessment of Instrument Performance

With the completion of the modifications it was decided to assess the performance of the spectrometer by using techniques developed by American workers. Published American mass spectral data have all been obtained on electrostatic scanning instruments and, hence, it was decided not to use this data directly on the modified MS 2 electromagnetic scanning instrument. Instead, spectra of all the readily available pure

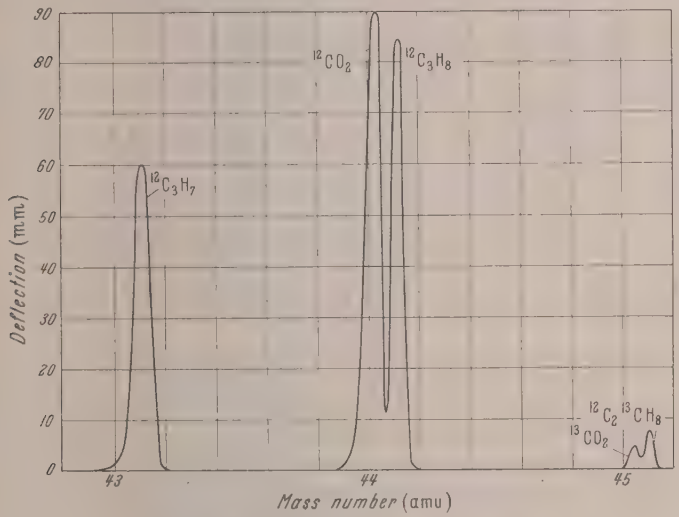


Fig.3. Mass Spectrum of Propane/Carbon dioxide Mixture

materials in this high mass range were obtained and compared with published American spectra. It was found that parent peak intensities on our modified MS 2 were considerably lower than those in the published data and consequently from the comparison of the two sets of spectra, correlation factors were determined for application to other published data in order to adapt them for use with the modified instrument. Recently it has been found possible greatly to increase the parent peak intensity by suitable adjustment of source and analyser tube temperatures.

In connection with the direct use of published American mass spectral calibration data on European instruments, a co-operative programme has been started by the Mass Spectrometry Panel of the Institute of Petroleum from which it is hoped to establish whether or not this is possible. However, the investigations discussed in this paper in no way overlap this programme and entirely concern the results obtained with the particular instrument at Sunbury.

The first attempt to assess the instrument performance was made by determining the approximate carbon number distributions for a number of lubricating oil fractions. Spectra of the samples were obtained from which monoisotopic peak heights for the $C_n H_{2n-6}$ series of peaks were plotted against carbon number. Each of the curves produced showed distinct maxima in the region of the estimated mean carbon numbers of

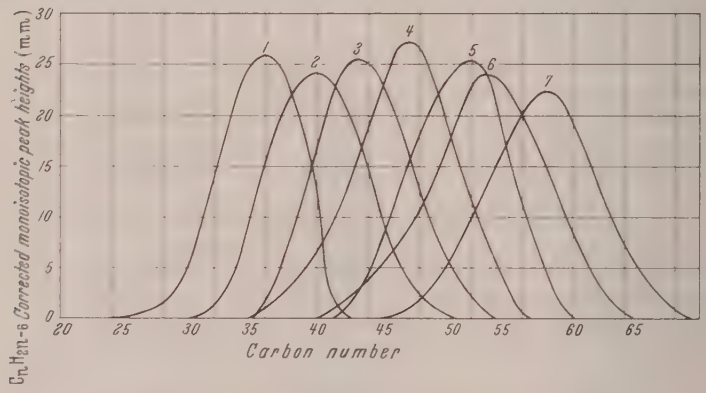


Fig. 4. Molecular Weight Distributions, PD. 623, Fractions 1—7

the fractions and by the removal of the background due to fragmentation, curves showing approximate carbon number distributions were obtained.

Fig. 4 shows the distributions obtained for a set of lubricating oil fractions using this method. Average molecular weights were determined from these curves and were found to compare well with figures obtained ebullioscopically on the same samples (Table 1).

Table 1

Comparison of Mean Molecular Weights of Lubricating Oil Fractions Obtained by Mass Spectrometric and Ebullioscopic Techniques

Fraction No.	Mass spectrometric determination	Ebullioscopic determination
1	504	503
2	578	570
3	627	620
4	661	668
5	725	716
6	761	760
7	814	827

Although for this application the C_nH_{2n-6} series was used it was found that distributions could be estimated for other materials provided that a suitable prominent series of peaks existed in the spectra which had little interference from fragment ions of heavier molecules or where sufficient was known about the fragment ions of other series present to enable suitable corrections to be made.

This work was repeated using low energy electrons in the ionising chamber of the spectrometer in order to reduce the amount of fragmen-

tation produced and so reduce the background correction used in determining the distribution curves[2].

This low ionising voltage, as well as reducing fragmentation, also caused some loss of parent peak intensity although not in proportion to the reduction of background interference. A setting of 11.0 volts was chosen experimentally by virtue of the reduction in fragment ions which it gave whilst still providing a sufficiently large parent peak intensity for accurate measurement throughout the spectral range.

The spectra obtained using this technique were again used to determine carbon number distributions and it was found that not only were the results almost identical with those previously obtained but they were far more easily calculated. It was decided from these results that this second technique was the preferred one for this type of work.

The next stage in the assessment was to apply the method of F. W. Melpolder and coworkers[5] and the calibration data published by them to the analysis of a series of thermal diffusion fractions of a molecular

Table 2

Mass Spectrometric Analysis of Thermal Diffusion Fractions into Hydrocarbon Types

(Moles per cent)

Fraction No.	Mid wt % on feed	Paraffins	Non-condensed cyclo-paraffins	Alkyl benzenes	Dicyclic	Tricyclic	Tetracyclic	Pentacyclic	Hexacyclic	Heptacyclic
1	4.5	0	0	2.6	29.0	33.0	18.0	8.3	3.7	5.4
2	15.7	1.4	0	3.8	27.7	29.6	19.2	7.8	4.5	6.0
3	29.9	4.0	5.2	11.1	34.3	16.8	16.6	5.4	4.0	2.6
4	43.2	14.8	9.9	10.8	36.2	9.0	12.0	3.9	2.8	0.6
5	54.15	22.2	14.7	9.9	35.4	3.9	9.3	2.3	2.0	0.3
6	64.5	32.0	14.3	11.6	27.8	0.2	9.2	2.4	2.0	0
7	74.65	55.5	15.8	10.0	14.8	0	2.0	0.8	1.1	0
8	84.15	70.5	9.9	7.2	9.9	0	1.3	0.1	1.1	0
9	93.4	82.8	4.9	1.9	7.7	0	1.9	0	0.8	0
10	99.03	90.4	0	3.6	5.5	0	0	0	0.5	0

still fraction from a 65/100 VI lubricating oil. The analysis is in terms of paraffins, monocyclic and non-condensed polycyclic paraffins, alkylbenzenes, and condensed paraffins from dicyclic to heptacyclic. The results obtained on this set of fractions are shown in Table 2.

From the data in this Table 2 the average number of rings per molecule was calculated for each fraction and Table 3 shows a comparison of these results and those obtained using the n-d-m-method[7] and the modified n-d-m method of Hazelwood[3].

The final stage in assessing the performance of the instrument was based on the examination of a number of samples of paraffin wax. This

examination was based on the published method of O'Neal[1,6] in which a type analysis in terms of normal and isoparaffins, non-condensed cycloparaffins, condensed cycloparaffins, and alkylbenzenes is made.

Table 3
Average No. of Rings per Molecule in Thermal Diffusion Fractions

Fraction No.	Cumulative wt % on feed	No. of rings in average molecule		
		Mass spect	n-d-M	Modified n-d-M
1	9.0	3.3	4.82	4.07
2	22.4	3.3	3.45	3.20
3	37.4	2.7	2.89	2.52
4	49.0	2.1	2.22	1.94
5	59.3	1.7	1.87	1.51
6	69.7	1.43	1.45	1.23
7	79.6	0.7	1.14	0.91
8	88.7	0.5	0.84	0.65
9	98.1	0.3	0.41	0.37
10	100.0	0.2	0.47	0.38

The spectra of a number of waxes were obtained and peak height measurements made from which the analysis was calculated. The results obtained for five waxes are shown in Table 4 whilst Fig. 5 shows the carbon number distributions obtained for the molecular types for one of the samples. These results follow very closely results published for similar

Table 4
Analyses of Five Paraffin Wax Samples

Sample	Per cent volume				
	Total paraffins	Normal paraffins	Isoparaffins	Non-condensed cycloparaffins	Alkylbenzenes
120—125° F Wax	90.0	87.6	2.4	9.5	0.5
125—130° F Wax	87.7	81.4	6.3	11.4	0.9
130—135° F Wax	94.0	84.0	10.0	4.7	1.3
135—140° F Wax	84.7	63.6	21.1	14.1	1.2
140—145° F Wax	84.5	62.4	22.1	14.6	0.9

investigations except that in the work at Sunbury there has been no evidence of the presence of condensed cycloparaffins. This may be due to the fact that in obtaining some of the data for use on the modified MS 2, averaging effects have tended to eliminate any small amounts of condensed cycloparaffins present.

Table 5 gives an indication of the type of results obtained on repeat testing of one sample. The general agreement is considered good, the greatest variance being in the normal and isoparaffin split.

Three samples of wax were subjected to a urea adduction process and analyses were made of the original waxes, the adductable portions and the nonadductable portions. Table 6 shows the results obtained for these

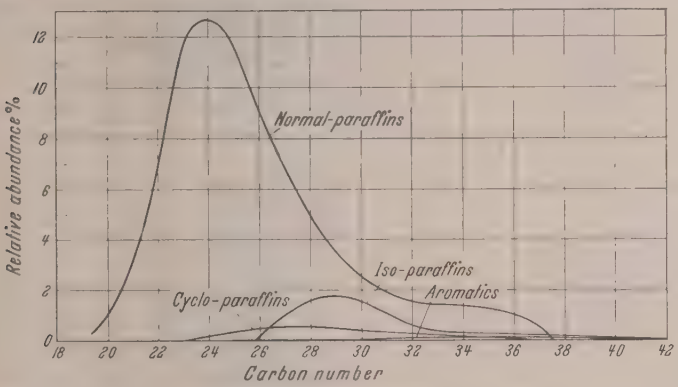


Fig. 5. Distribution Curves, 130—135° F Wax

analyses together with a comparison of the analyses of the original waxes and the composite analyses calculated from the analyses of the adductable and non-adductable portions. These agree well.

Table 5
Repeat Analyses of a Single Sample of Wax

Date of analysis	Per cent volume				
	Total paraffins	Normal paraffins	Isoparaffins	Non-condensed cyclo-paraffins	Alkyl-benzenes
8. 12. 1958	94.3	83.5	10.8	5.6	0.1
22. 1. 1959	94.4	84.6	9.8	5.3	0.3
4. 2. 1959	94.5	83.2	11.3	5.3	0.2

The application of a number of methods established by American workers to the modified MS 2 mass spectrometer has proved of great value in assessing the performance of the instrument. It has shown that the modifications have made the instrument suitable for use in the higher molecular weight range and that it is possible to obtain good repeatability over reasonably long periods of time.

The comparison of some of the results obtained with those determined by other techniques e.g. molecular weight by ebullioscope and ring analysis by n-d-m method has shown that the information obtained from the mass spectrometric examination of these types of samples with this modified instrument should be of considerable value, although it is also

evident that improvements must still be made to techniques and instrument conditions and these improvements must be used with a wider range of calibration data.

Table 6. *Comparison of the Analyses Obtained from a Combination of the Analyses of the Urea Adductable and Non-Adductable Portions of three Waxes with the Analysis of the Original Wax*

Sample	Total paraffins	Normal paraffins	Iso-paraffins	Non-condensed cyclo-paraffins	Alkyl-benzenes
Wax A					
Adduct	91.7	86.9	4.8	7.7	0.6
Non-adduct	91.6	57.8	33.8	7.5	0.9
Original wax	90.5	81.3	9.2	8.9	0.6
Analysis computed from adduct and non-adduct analyses	91.7	82.3	9.4	7.7	0.6
Wax B					
Adduct	92.9	82.1	10.8	6.8	0.3
Non-adduct	64.0	9.8	54.2	31.6	4.4
Original wax	86.1	67.6	18.5	12.6	1.3
Analysis computed from adduct and non-adduct analyses	86.2	65.4	20.8	12.5	1.2
Wax C					
Adduct	95.0	87.5	7.5	4.7	0.3
Non-adduct	71.8	37.5	34.3	24.5	3.7
Original wax	88.8	76.1	12.7	10.2	1.0
Analysis computed from adduct and non-adduct analyses	89.6	75.9	13.7	9.3	1.1

(All analyses per cent volume)

Acknowledgement. The authors wish to thank the Chairman and Directors of the British Petroleum Company Limited for permission to publish this paper.

References

[1] Clerc, R. J., A. Hood and M. J. O'Neal jr.: Analyt. Chemistry **27**, 868 (1955); cf. Z. analyt. Chem. **151**, 136 (1956). — [2] Field, F. H., and S. H. Hastings: Analyt. Chemistry **28**, 1248 (1956); cf. Z. analyt. Chem. **156**, 42 (1957). — [3] Hazelwood, R. N.: Analyt. Chemistry **26**, 1073 (1954); cf. Z. analyt. Chem. **147**, 383 (1955). — [4] Lumpkin, H. E.: Analyt. Chemistry **28**, 1946 (1956); cf. Z. analyt. Chem. **157**, 380 (1957). — [5] Melpolder, F. W., R. A. Brown, T. A. Washall, W. Doherty and C. E. Headington: Analyt. Chemistry **28**, 1936 (1956); cf. Z. analyt. Chem. **157**, 380 (1957). — [6] O'Neal, M. J. jr., and T. P. Wier jr.: Analyt. Chemistry **23**, 830 (1951); cf. Z. analyt. Chem. **136**, 356 (1952). — [7] van Nes, and van Westen: Aspects of the Constitution of Mineral Oils. Amsterdam: Elsevier Publishing Company 1951.

Dr. E. Thornton, Chertsey Road, Sunbury on Thames, Middlesex (England)
The British Petroleum Company Limited, Research Station

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Bonn

Vereinfachte Massenspektren mit Hilfe einer Feldemissions-Ionenquelle

Von
H. D. Beckey

Mit 3 Textabbildungen

(Eingegangen am 20. April 1959)

Der Massenspektroskopiker steht häufig vor dem Problem, in einer Gasmischung eine Komponente von äußerst geringer Konzentration nachweisen zu müssen, deren Ionen von Molekülbruchstück-Ionen anderer Komponenten mit um Zehnerpotenzen höherer Konzentration überlagert werden. In solchen Fällen ist der Nachweis der seltenen Komponente schwierig oder unmöglich. Auch in Fällen, in denen das Konzentrationsverhältnis der Komponenten weniger ungünstig liegt, ist eine Vereinfachung der oft sehr komplizierten Massenspektren wünschenswert.

Eine solche Vereinfachung der Massenspektren kann bei Verwendung einer Feldemissions-Ionenquelle anstelle einer konventionellen Elektronenstoß-Ionenquelle erzielt werden.

Das Prinzip der F.E.-Ionenquelle wurde fast gleichzeitig und unabhängig voneinander von Gomer und Inghram[5,6], Müller[7] und Drechsler[4] angegeben. Die erste F.E.-Ionenquelle in Verbindung mit einem konventionellen Massenspektrometer wurde von Gomer und Inghram[5,6] angefertigt. Da die vom Verfasser entwickelte F.E.-Ionenquelle an anderer Stelle ausführlich beschrieben worden ist[2], soll hier nur die grundsätzliche Wirkungsweise der F.E.-Ionenquelle erläutert und dann die den Analytiker interessierende Frage nach dem gegenwärtigen Stand der Entwicklung, der Anwendungsmöglichkeiten und der voraussichtlichen weiteren Entwicklung auf diesem Gebiet erörtert werden.

In einer F.E.-Ionenquelle wird von einer feinen Metallspitze mit einem Krümmungsradius von etwa 10^{-5} cm durch Anlegen einer positiven Spannung bis zu etwa 20 KV eine elektrische Feldstärke von maximal etwa $5 \cdot 10^8$ V/cm erzeugt. Die Metallspitze befindet sich in einem Ionisierungsraum, der mit dem zu untersuchenden Gas von etwa 10^{-3} mm Hg angefüllt ist. Die auf die Spitze auftreffenden Moleküle werden infolge der hohen elektrischen Feldstärke durch den Tunneleffekt ionisiert. Hierbei wird im allgemeinen keine Energie auf die Moleküle übertragen, welche zur Molekülfragmentierung führen könnte.

Als Beispiel werden in Abb. 1 die Massenpektren des Benzols gezeigt. Während das Elektronenstoß-Massenspektrum 19 Maxima mit Intensitäten oberhalb 1% derjenigen des Muttermolekülions aufweist, erscheint im F.E.-Massenspektrum des Benzols nur ein einziges Maximum $^{12}C_6H_6$ (Masse 78) sowie daneben $^{12}C_5{}^{13}CH_6$ (Masse 79).

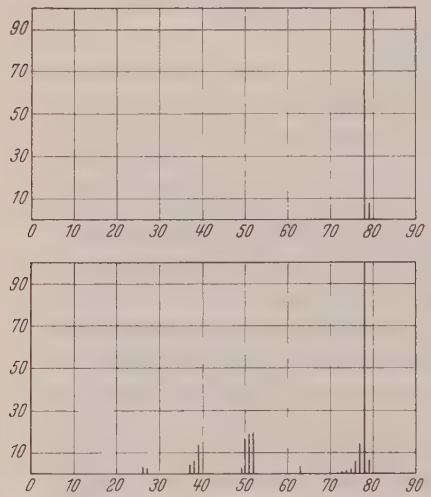


Abb. 1. Oben: F.E.-Massenspektrum des Benzols. Unten: Elektronenstoß-Massenspektrum des Benzols

Es sollen im folgenden einige weitere F.E.- und Elektronenstoß-Massenspektren und zwar zunächst die untersten Glieder der Reihe der gesättigten Kohlenwasserstoffe miteinander verglichen werden (Abb. 2 u. 3).

Das F.E.-Massenspektrum des Methans besteht aus 2 Peaks von der Masse 16 und 17. Die Häufigkeit der Ionen der Masse 17 übersteigt diejenige der ^{13}C-Methanionen; es entstehen CH_5^+-Ionen, die nach folgenden Reaktionsgleichungen

$$CH_4^+ + CH_4 \rightarrow CH_5^+ + CH_3 \quad (1)$$

$$CH_4^+ + H_2O \rightarrow CH_5^+ + OH \quad (2)$$

an der Oberfläche der Emissionsspitze gebildet werden können. Die Anlagerung eines Wasserstoffatoms ist bei vielen untersuchten Molekülionen gefunden und vom Verfasser [2] ausführlich begründet worden.

Die Reaktion (2) scheint gegenüber der Reaktion (1) weitaus zu überwiegen, denn während bei Anwesenheit eines stärkeren Wasseruntergrundes im Massenspektrometer die Ionen CH_4^+ und CH_5^+ mit etwa gleicher Häufigkeit erscheinen, sinkt bei starker Verminderung (aber nicht restloser Beseitigung) des Wasseruntergrundes die CH_5^+-Konzentration bis auf etwa 7% der CH_4^+-Konzentration.

Daß es sich bei den Ionen der Masse 17 um CH_5^+-Ionen und nicht um OH^+-Ionen handelt, kann daraus geschlossen werden, daß bei der analogen Reaktion zwischen Äthanionen und Wasser

$$C_2H_6^+ + H_2O \rightarrow C_2H_7^+ + OH \quad (3)$$

im F.E.-Massenspektrum einer Äthan-Wasserdampfmischung (Mischungsverhältnis 1:1) die Ionen der Masse 31 etwa 2,5 mal so häufig wie die Ionen der Masse 30 sind. Außerdem werden im F.E.-Massenspektrum des reinen Wassers nur H_3O^+- aber keine OH^+-Ionen nachgewiesen.

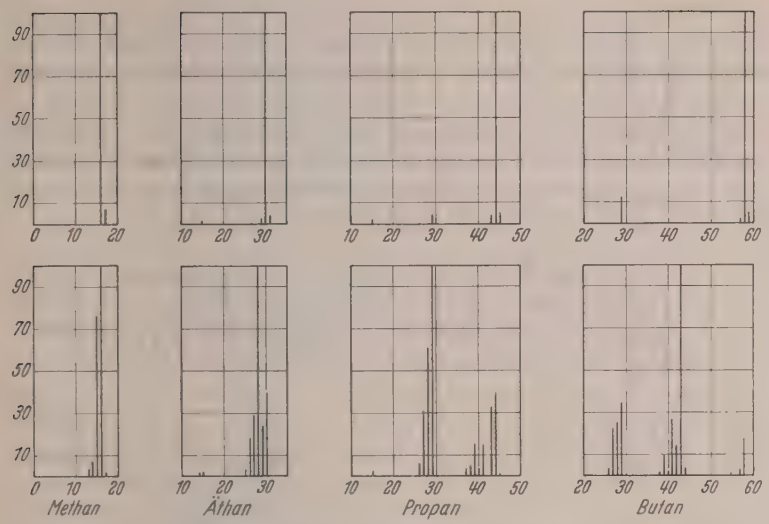


Abb. 2. Oben: F.E.-Massenspektren des Methans, Äthans, Propans und Butans.
Unten: Elektronenstoß-Massenspektren des Methans, Äthans, Propans und Butans

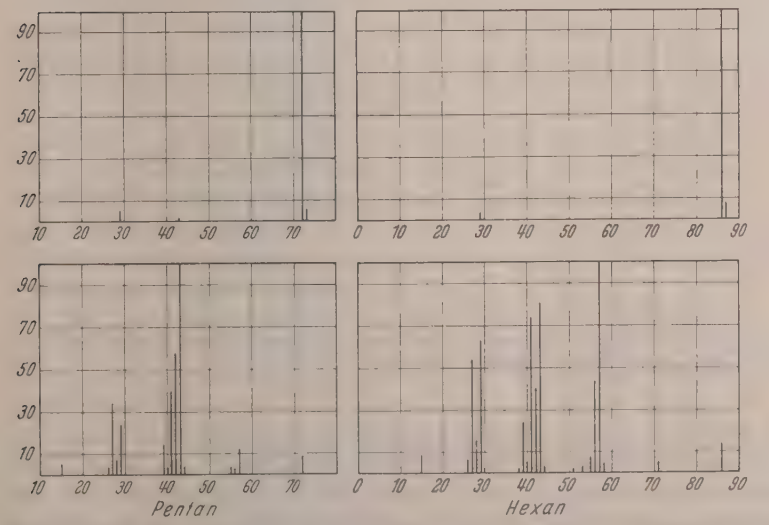


Abb. 3. Oben: F.E.-Massenspektren des Pentans und Hexans. Unten: Elektronenstoß-Massenspektren des Pentans und Hexans

Die relativen Häufigkeiten der Ionen des Methans, Äthans, Propans, Butans, Pentans und Hexans sind in der Tabelle angegeben.

Die unscharfen Peaks auf der Masse 29 der Moleküle Propan, Butan, Pentan und Hexan deuten darauf hin, daß ein kleiner Teil der Muttermolekülionen dieser Kohlenwasserstoffe metastabil zerfällt; der Mechanismus des Zerfalls ist noch nicht geklärt.

Die in der Tabelle angegebenen relativen Häufigkeiten stellen nur ungefähre Werte dar, die von der Feldstärke und vom Zustand der Emissionsspitze abhängen und noch nicht systematisch als Funktion der verschiedenen Parameter untersucht worden sind.

Tabelle. *Relative Ionenintensitäten von 6 Kohlenwasserstoffen* (Die Intensität des Mutterions wird gleich 100 gesetzt)

Masse	Methan	Äthan	Propan	Butan	Pentan	Hexan
87						7
86						100
58						0,8
73					6	—
72					100	—
71					0,5	—
59				5	—	—
58				100	—	—
57				4	—	0,8
45			4	—	—	—
44			100	—	—	—
43			8	0,7	1	0,3
31		3	—	—	—	—
30		100	—	—	—	—
29		3	4 *	12*	4*	3*
17	7	—	—	—	—	—
16	100	—	—	—	—	—
15	—	0,7	1	0,3	0,05	0,02

* Die mit einem Stern bezeichneten Ionen weisen eine Unschärfe des Peaks auf, die sich bis auf 3 Masseneinheiten erstreckt.

Die absolute Ionenintensität nimmt vom Methan zum Hexan stark zu. Das Verhältnis der von der Spitze emittierten Gesamtionenströme der 6 Kohlenwasserstoffe bei gleichen Drucken und Feldstärken beträgt etwa 1:25:175:350:700:1400 für die Reihe: Methan, Äthan, Propan, Butan, Pentan, Hexan. Die starke Zunahme der Ionen-Feldemission vom Methan zum Hexan ist auf die stetige Zunahme der Polarisierbarkeiten und die Abnahme der Ionisierungsenergien zurückzuführen, von denen die Feldemission empfindlich abhängt.

Es soll nun die Frage erörtert werden, ob die F.E.-Ionenquelle in der vom Verfasser beschriebenen Ausführungsform [2] bereits im gegenwärtigen Entwicklungsstadium zu Routineanalysen eingesetzt werden kann. Trotz des grundsätzlichen Vorzuges der starken Vereinfachung der Massenspektren stehen einer routinemäßigen Anwendung der F.E.-Ionenquelle zur Zeit noch folgende Schwierigkeiten entgegen, die zum Teil jedoch voraussichtlich bald behoben sein werden.

1. Die Schwankungen des Ionenstromes am Auffänger sind beträchtlich. Obwohl der gesamte, von der Spitze emittierte Ionenstrom etwa bis auf $\pm 0{,}5\%$ konstant ist, ergeben sich bei einer Transmission des Massenspektrometers von 10^{-4} am Auffänger Schwankungen von etwa $\pm 20\%$ bei einer Zeitkonstante von 0,5 sec. Je nach dem Zustand und der Justierung der Spitze können etwas kleinere oder bedeutend größere Schwankungen auftreten. Die Ursachen für die Schwankung des Ionen-Auffängerstromes sind noch nicht ganz geklärt. Versuche mit F.E.-Ionenstrahlen ohne Massenablenkung zeigen, daß bei Vergrößerung des Verhältnisses vom Auffänger- zum Gesamt-Ionenstrom von 10^{-4} auf 10^{-1} die Ionenstromschwankungen sehr stark reduziert werden. Es wird daher eine Verbesserung der Ionenoptik angestrebt, so daß die Transmission des Massenspektrometers erheblich gesteigert wird.

2. Einer Routineanwendung der F.E.-Ionenquelle steht ferner vorläufig entgegen, daß verhältnismäßig wenig Erfahrungsmaterial über F.E.-Massenspektren vorliegt. Unter dem Einfluß der extrem hohen elektrischen Felder muß man mit Effekten rechnen, die in Elektronenstoß-Ionenquellen nicht auftreten, wie z.B. die Bildung von Hydridionen in großen Konzentrationen und von höheren Ionenassoziaten [1,2]. Vorläufige Versuche mit Kohlenwasserstoffgemischen ergeben zwar eine annähernde Additivität der Massenspektren, jedoch muß nach Verbesserung der Konstanz der Ionenströme die Abhängigkeit der F.E.-Massenspektren vom Mischungsverhältnis, vom Druck und von der Feldstärke noch systematisch untersucht werden.

3. Die F.E.-Ionenquelle ist wesentlich empfindlicher gegen Störungen als eine Elektronenstoß-Ionenquelle. Die anfangs äußerst feine Emissionsspitze wird während des Betriebes ständig stumpfer, so daß ihre Lebensdauer begrenzt ist. Letztere ist stark von der Art des zu untersuchenden Gases abhängig. Bei der Untersuchung von Gasen mit hoher Polarisierbarkeit, großem Dipolmoment und niedriger Ionisierungsenergie, wie z.B. Aceton, benötigt man eine relativ niedrige Feldstärke, und man kann mit einer Emissionsspitze unter Umständen tagelang arbeiten. Bei permanenten Gasen wie z.B. H_2, N_2, oder O_2 hingegen sind erheblich höhere Feldstärken zur Ionisierung erforderlich, und die Lebensdauer einer Spitze beträgt unter Umständen nur einige Stunden, oder falls höchste Feldstärken erforderlich sind, nur einige Minuten. Der

häufige Wechsel der Emissionsspitze und der damit verbundene Einlaß von Gas unter Atmosphärendruck in das Massenspektrometer erfordert einen beträchtlichen Zeitaufwand.

Der Ionenstrahl muß jedesmal nach Einsetzen einer neuen Spitze erneut justiert werden. Auch während des Betriebes ist wegen der Abnutzung der Spitze ein Nachjustieren des Ionenstrahls erforderlich.

Zweifellos werden bezüglich der Punkt 1. und 2. betreffenden Fragen bald Fortschritte zu erzielen sein. Ob die Feldemissions-Ionenquelle dann für Routineanalysen eingesetzt, und welche Genauigkeit erreicht werden kann, ist allerdings eine offene Frage. Trotzdem wird die F.E.-Ionenquelle sicherlich für zahlreiche Spezialprobleme eingesetzt werden.

Bereits im gegenwärtigen Entwicklungsstadium ist die F.E.-Ionenquelle trotz der noch bestehenden Schwierigkeiten mit Erfolg zur Lösung analytischer Spezialprobleme benutzt worden, so z.B. zum Nachweis freier Radikale in photochemischen Primärprozessen[3], zum Studium höherer Ionenassoziate[1,2] und zum Nachweis von Spuren eines Gases in einer Mischung, die im Elektronenstoß-Massenspektrum von den Bruchstücken anderer Komponenten stark überdeckt werden.

Abgesehen von diesen analytischen Anwendungen ist die Benutzung der F.E.-Ionenquelle für Untersuchungen mehr grundsätzlicher Art über das physikalisch-chemische Verhalten von Molekülen unter dem Einfluß sehr hoher elektrischer Felder von Interesse.

Zusammenfassung

Die Elektronenstoß-Massenspektren einiger Kohlenwasserstoffe werden den Feldemissions-Massenspektren, die stark vereinfacht sind, gegenübergestellt.

Die Vor- und Nachteile der F.E.-Ionenquelle, einige Verbesserungsmöglichkeiten und ihre Bedeutung für spezielle analytische Probleme werden erörtert.

Literatur

[1] Beckey, H. D.: Naturwissenschaften **45**, 259 (1958). — [2] Beckey, H. D.: Z. Naturforsch. **14a**, 712 (1959). — [3] Beckey, H. D., u. W. Groth: Z. physik. Chem., N. F. **20**, 307 (1959). — [4] Drechsler, M.: Patentschrift v. 2. 7. 1954, D.B.P. 954105. — [5] Gomer, R., u. M. G. Inghram: J. Amer. chem. Soc. **77**, 500 (1955). — [6] Inghram, M. G., u. R. Gomer: J. chem. Physics **22**, 1279 (1954). — Z. Naturforsch. **10a**, 863 (1955). — [7] Müller, E. W.: Private Mitteilung.

Privatdozent Dr. H. D. Beckey, Bonn, Institut f. physikalische Chemie der Universität, Wegelerstr. 12

Ein kontinuierliches Verfahren zur massenspektrometrischen Bestimmung gaschromatographisch vorgetrennter Substanzgemische*

Von
DIETER HENNEBERG

(Eingegangen am 2. Juni 1959)

Die Auswertung eines spektroskopisch oder massenspektrometrisch gewonnenen Spektrums eines Gemisches ist wegen der Überlagerungen von Banden oder Peaks der einzelnen Komponenten oft schwierig oder sogar unmöglich. Diese Schwierigkeit tritt zwar bei gaschromatographischen Analysen nicht so sehr auf, da die Komponenten bei diesem Verfahren im allgemeinen voneinander getrennt werden. Die Identifizierung der einzelnen Stoffe — repräsentiert durch die Peaks des Chromatogramms — ist jedoch oft nicht leicht, da sie nur über die Retentionszeiten erfolgen kann. Diese Größe hängt von sehr vielen Parametern ab und ist nicht immer eindeutig.

Es liegt nahe, die Trennung eines Gemisches im Gaschromatographen (GC) durchzuführen und zur Identifizierung der getrennten Komponenten beispielsweise ein Massenspektrometer (MS) heranzuziehen. Das folgende Verfahren ist im Gegensatz zu anderen Vorschlägen ohne weiteres mit einem Standardgerät ausführbar und erfordert kein Ausfrieren der im GC getrennten Komponenten.

Das aus dem GC austretende Gas wird dem für kontinuierliche Probenahme geeigneten Einlaßsystem eines MS zugeführt. Das MS ist auf eine bestimmte Masse fest eingestellt, wobei das ganze Chromatogramm „mitgeschrieben" wird und jeder vom MS mitgeschriebene Peak dem zugehörigen Peak des Chromatogramms entspricht. Der Quotient aus Peakhöhe im Chromatogramm und entsprechender Peakhöhe der vom MS geschriebenen Kurve, das sogenannte „Peakhöhenverhältnis", ist infolge der für verschiedene Verbindungen unterschiedlichen Absolutempfindlichkeiten der massenspektrometrischen Peaks eine für jede Substanz charakteristische Größe. Am Beispiel von über 20 Kohlenwasserstoffen aus dem Bereich C_5 und C_6 ist dies gezeigt worden.

Bestimmte Stoffklassen (z. B. Paraffine, Aromaten, sauerstoffhaltige Verbindungen usw.) haben in ihrem Spektrum Massen, welche mit hoher Absolutempfindlichkeit nur in den Verbindungen dieser Klassen auftreten. Stellt man das MS auf eine solche Masse ein, dann werden nur die zur betreffenden Klasse gehörigen Peaks mitgeschrieben.

* Vorläufige Mitteilung.

In einer Mischung aus Aromaten, Cycloparaffinen und einem Paraffin sind mit einer solchen Messung z. B. sofort alle Aromaten nachgewiesen worden. Da es überdies möglich ist, zwischen zwei Peaks des Chromatogramms auf eine andere feste Masse umzuschalten, kann die Apparatur während derselben Messung den verschiedensten Problemstellungen angepaßt werden. Auf diese Weise läßt sich etwa der Peak des Chromatogramms, in dem mehrere permanente Gase zusammenfallen können, auf die Anwesenheit eines bestimmten Gases, z. B. Wasserstoff, untersuchen.

Eine interessante quantitative Anwendung ist die Bestimmung des Mengenverhältnisses zweier gaschromatographisch nicht oder nur schwer trennbarer Verbindungen (im Beispiel Hexen-1 und 2-Methylpenten-1). Da man mit zwei unabhängigen Detektoren (GC und MS) mißt, erhält man aus einer Messung zwei Bestimmungsgrößen, aus denen sich das Mischungsverhältnis ergibt.

Beim Arbeiten und Messen mit der beschriebenen Kombination GC-MS hat sich gezeigt, daß die Konstanz und Genauigkeit der Anordnung sehr gut ist. Die Arbeiten sind mit einem einfachen, robusten und völlig wartungsfreien MS durchgeführt worden. Die notwendigen Eichungen sind trotz des von vielen Parametern abhängigen Peakhöhenverhältnisses sehr einfach. Bei dem beschriebenen Verfahren läßt sich die Eichung bei einmal festgelegten Peakhöhenverhältnissen auf die tägliche Bestimmung eines Normierungsfaktors reduzieren. Dieser für alle Verbindungen gültige Faktor kann innerhalb von 3 min gemessen werden.

Dipl.-Phys. D. Henneberg, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Mülheim/Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Platz 1

Aus dem Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz

Experimente zur Isolierung und zur massenspektrometrischen Bestimmung extrem kleiner Alkalimengen

Von
H. Voshage und H. Hintenberger

Mit 3 Textabbildungen

(Eingegangen am 20. April 1959)

Seit langem wird in der Molekularstrahl-Physik der Langmuir-Taylor-Detektor zum sehr empfindlichen Nachweis von alkalihaltigen Molekularstrahlen benutzt[1]. Dieser Detektor beruht auf der Tatsache, daß im Hochvakuum Alkalimetall-Atome an glühenden Metalloberflächen hoher

Elektronen-Austrittsarbeit mit großer — unter Umständen 100%iger — Ausbeute ionisiert und die dabei entstehenden Ionenströme gemessen werden. Es liegt also der Gedanke nahe, sich diese Art der Ionisierung und die hohe Empfindlichkeit bei der Messung der ionisierten Substanz auch für die Submikrogramm-Bestimmung von Alkalien zunutze zu machen.

Das Hauptproblem besteht darin: wie kann man kleinste Mengen von Alkalimetallen nicht nur mit möglichst großer, sondern vor allem mit

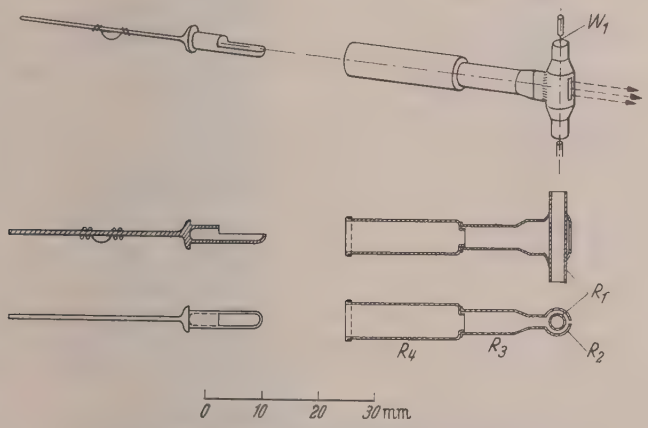


Abb. 1. Platin-Iridium-Gehäuse und Tiegel der Ionenquelle

möglichst *reproduzierbarer* Ausbeute ionisieren? Wir haben diese Aufgabe mit der Entwicklung einer thermischen Ionenquelle[2b] in der folgenden Weise gelöst (Abb. 1).

Die zu bestimmende Alkalimenge wird in Form einer nicht allzu leicht flüchtigen Verbindung in das Tiegelchen aus Platin-Iridium gegeben. Dann schiebt man das Tiegelchen in das hintere Rohr R_4 des aus dünnem Platin-Iridium-Blech zusammengeschweißten Gehäuses hinein, so daß sich die Probe im vorderen Rohr R_3 — dem sogenannten Verdampfer — befindet und das Rohr durch den Tiegelflansch nach hinten dicht abgeschlossen ist. Die Probe wird dann im Hochvakuum verdampft. Dazu beschießen wir den Verdampfer mit Elektronen, wobei erstens durch eine feine Steuerung des Elektronenstroms die Verdampfungsgeschwindigkeit der Probe gut kontrollierbar ist und zweitens die Intensität des Elektronenbombardements und damit die Temperatur des Verdampfers so gesteigert werden kann, daß die Probe wirklich restlos verdampft.

Die Ionisierung erfolgt im sogenannten Ionisator, nämlich dem durch die Platinröhrchen R_1 und R_2 gebildeten, im Querschnitt ringförmigen

Hohlraum im vorderen Teil des Gehäuses. Mittels eines Wolfram-Heizdrahtes W_1 wird das innere Rohr R_1 und damit praktisch der ganze Ionisator auf eine während der Verdampfung konstant gehaltenen Temperatur von über 1200° C erhitzt. Jedes verdampfte Teilchen muß vor dem Austritt aus dem Gehäuse mit den glühenden Wänden des Ionisators zusammenstoßen, wobei die alkalihaltigen Moleküle dissoziieren und positive Alkaliionen entstehen, welche mittels eines elektrischen Ziehfeldes aus dem Gehäuseinneren herausgezogen werden.

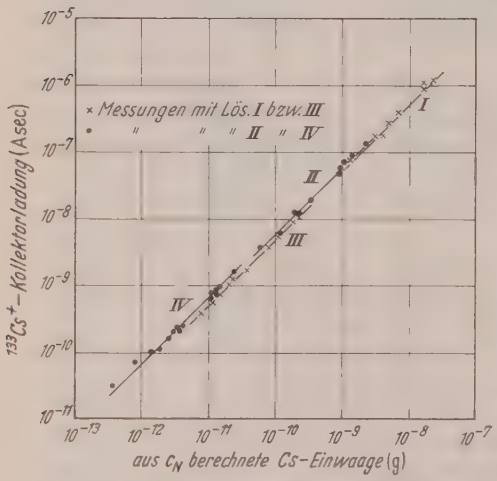


Abb. 2. Proportionalität zwischen verdampfter Caesiummenge und gemessener ^{133}Cs-Ionenladung. Die eingezeichneten Geraden entsprechen den Mittelwerten für die Eichlösungen *I*—*IV*

Diese Anordnung hat gegenüber anderen thermischen Ionenquellen den Vorteil, daß wirklich die ganze Probe der ionisierenden Oberfläche zugeführt wird und dadurch nicht nur eine maximale Ionenausbeute und damit Meßempfindlichkeit, sondern auch eine gute Reproduzierbarkeit dieser Ausbeute und damit eine gute Meßgenauigkeit erreicht werden kann.

Bei der Bestimmung extrem kleiner Alkalimengen erweist sich nun allerdings eine massenspektrometrische Analyse des von der Ionenquelle gelieferten Ionenstromes als notwendig. Die Ionenquelle liefert nämlich auf Grund des unvermeidlichen Kalium- und Natriumgehaltes ihres Baumaterials stets K- und Na-Ionenströme, welche beispielsweise bei der Bestimmung von Caesium von den interessierenden Caesium-Ionenströmen abgetrennt werden müssen.

Die Abb. 2 zeigt, daß die gewünschte Proportionalität zwischen Probengröße und am Ionenkollektor des Massenspektrometers gemessener Ladung erreicht wird. Wir haben bei diesen Versuchen Caesiummengen von $2 \cdot 10^{-8}$ bis herab zu 10^{-12} g vollständig verdampft und gefunden, daß die Reproduzierbarkeit der Messungen besser als $\pm$ 10% ist.

Eine Fehlerquelle wird jedoch ersichtlich: sie macht sich in dem Diagramm in der relativ schlechteren Übereinstimmung derjenigen Meßergebnisse bemerkbar, die mit den verschiedenen durch die Zahlen I bis IV gekennzeichneten sehr verdünnten Eichlösungen erhalten worden sind, mit denen die auf der Abszisse aufgetragenen Caesiummengen durch Wägung kleiner Lösungsmengen bestimmt wurden. Die Konzentrationen

dieser Eichlösungen sind mit $5 \cdot 10^{-4}$ bis $5 \cdot 10^{-7}$ g/l bereits so gering, daß die in der Abbildung ersichtlichen, durch kleine Caesiumverunreinigungen oder durch Adsorption von Caesium an den Behälterwänden bedingten Fehler stark ins Gewicht fallen.

Diese Fehlermöglichkeiten hat aber letztlich jedes andere Verfahren mit unserem massenspektrometrischen Verfahren gemeinsam. Entscheidend für die Beurteilung der massenspektrometrischen Methode sind lediglich:

1. Die gute Reproduzierbarkeit, die sich aus den Messungen mit jeweils einer Lösung ergibt;
2. die über mehr als 4 Zehnerpotenzen lineare Eichkurve;
3. die hohe Empfindlichkeit, die sogar durch Verwendung empfindlicherer Ionennachweismethoden noch gesteigert werden kann.

Diese drei Eigenschaften ermöglichen eine relativ genaue Bestimmung extrem kleiner Mengen vor allem von Caesium und Rubidium, weil hier die durch Verunreinigungen gegebene Grenze bei sehr sorgfältiger Arbeitsmethodik unterhalb der von uns erreichten Nachweisgrenze liegt. Gerade bei der Untersuchung der Arbeitsmethodik hat uns das Verfahren bereits gute Dienste geleistet. Zum Beispiel hat sich gezeigt, daß eine Handhabung extrem verdünnter Lösungen mit Pipetten wegen der Adsorption von Caesium an den Pipettenwänden zu großen Fehlern führt und daß es besser ist, kleine Mengen von sehr verdünnten Lösungen mit in der Gebläseflamme ausgeglühten Trägern aus Platindraht oder -folie zu transportieren und zu wägen. Ein anderer Hinweis auf die Anwendbarkeit des Verfahrens möge darin liegen, daß wir bei der Untersuchung des von uns benutzten doppelt destillierten Wassers fanden, daß die Cs-Konzentration stets kleiner als $5 \cdot 10^{-12}$ Gewichtsanteile war.

Eine naheliegende und besonders interessante Erweiterung des Verfahrens wäre es, wenn man kleine Proben irgendwelcher Alkalisalz-Mischungen oder etwa sogar Proben von Mineralen direkt und ohne Zusatz von Flußmitteln in das Ionenquellentiegelchen hineingeben und durch fraktionierte Verdampfung alle Alkalien restlos austreiben könnte. Dann wäre es möglich, durch Integration aller interessierenden Alkali-Ionenströme, also sozusagen durch Aufnahme des integrierten Alkali-Massenspektrums der Probe eine Alkalianalyse sehr kleiner Proben in kurzer Zeit und mit sehr reduzierter Verunreinigungsgefahr durchzuführen.

Es kann hier nur kurz über die Ergebnisse einiger Vorversuche berichtet werden, die wir mit unserer Ionenquelle bei der Verdampfung der Alkalien aus etwa 10^{-5} g verschiedener, keineswegs alkalireicher Minerale erhalten haben. Es zeigt sich, daß die gemessenen Verhältnisse Cs/Rb/K gut mit den Daten übereinstimmen, die uns als Vergleichsanalysenwerte zur Verfügung gestanden haben. Die Absolutwerte der Konzentrationen

kommen allerdings zu niedrig heraus, was uns zeigt, daß der thermische Aufschluß der Proben hinsichtlich der Alkalimetalle bei den bisher erreichten Verdampfertemperaturen nicht vollständig ist. Für Na und Li treten besondere Verhältnisse ein, die hier nicht behandelt werden können. Zusammenfassend muß jedoch festgestellt werden, daß eine Temperatursteigerung von Verdampfer und Ionisator auch hier zu besseren Resultaten führen und sich eine Fortsetzung der Versuche lohnen wird.

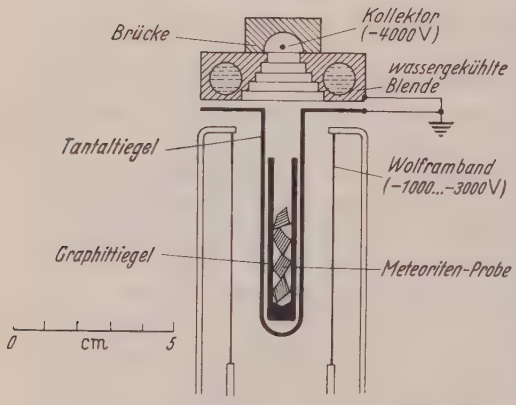


Abb. 3
Apparatur zur Abtrennung von K aus Eisenmeteoriten

Wir standen kürzlich vor einer Aufgabe, die dem soeben angedeuteten Problemkreis vom experimentellen Standpunkt aus sehr ähnlich war, nämlich vor der Aufgabe, die Isotopenzusammensetzung von Kalium aus Eisenmeteoriten zu messen. Eine solche Messung war nur in einer Hinsicht etwas leichter: es war nicht notwendig, daß dabei das Kalium aus den Eisenmeteoriten hundertprozentig erfaßt werden mußte. — In jeder anderen Hinsicht ist die Aufgabe jedoch schwieriger: z. B. sind die Kaliumkonzentrationen in Eisenmeteoriten mit einigen 10^{-9} bis maximal 10^{-6} g/g extrem klein und es kam darauf an, noch Anteile unter 10^{-9} g/g sicher zu erfassen. Besonders erschwerend kommt hinzu, daß wegen der weiten Verbreitung des Kaliums in terrestrischem Material die Verunreinigungsgefahr besonders groß ist. Aus diesen und ähnlichen Gründen hat sich für uns die Notwendigkeit ergeben, die geringen Kaliumspuren aus den Eisenmeteoriten zu isolieren oder zumindest sehr stark anzureichern.

Bei dieser Abtrennung haben wir uns wieder die Tatsache zunutze gemacht, daß die Alkalien auch bei der fraktionierten Verdampfung aus der Meteoritenschmelze im Hochvakuum zu einem großen Prozentsatz als positive Ionen entstehen. Die Meteoritenprobe von wenigen Grammen wird in einem Tiegelsystem geschmolzen, welches durch Elektronenbeschuß erhitzt wird (Abb. 3). Die sich als Neutralteilchen verflüchtigenden Bestandteile schlagen sich auf der wassergekühlten Blende und der Unterseite der sogenannten Brücke, aber nur zum geringsten Teil auf dem dünnen Platindraht nieder, welcher quer über der Blendenöffnung (in Abb. 3 senkrecht zur Papierebene) verläuft und welcher vor Beginn des Versuches mittels Stromdurchgang weitgehend kaliumfrei geglüht

worden ist. Da der Draht während des Schmelzprozesses auf einer Spannung von −4000 V liegt, wird ein beträchtlicher Teil der aus der Schmelze verdampfenden Kaliumionen von dem elektrischen Felde erfaßt und auf den Draht gelenkt. Die Anreicherung des Kaliums in dem Niederschlag auf diesem Kollektordraht beträgt schätzungsweise 10^3. Dann wird der Draht in das Tiegelchen unserer hochempfindlichen Ionenquelle gelegt und das Kalium erneut verdampft, ionisiert und nunmehr massenspektrometrisch die Isotopenhäufigkeit gemessen.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen[2a] können nur kurz angegeben werden. Es zeigt sich, daß bei dieser Abtrennung die Verunreinigung der Kaliumspuren aus dem Meteoriten durch terrestrisches Kalium relativ gering ist und daß die Isotope ^{40}K und ^{41}K in dem Kalium aus den bisher untersuchten Meteoriten sehr viel häufiger sind als man es von terrestrischem Kalium gewohnt ist. Die Isotopenhäufigkeiten von ^{40}K liegen je nach der untersuchten Meteoritenprobe zwischen etwa 0,7 und 5%, während diese Häufigkeit in terrestrischem Kalium nur etwa 0,01% beträgt. Die Ursache dafür besteht darin, daß zusätzlich zu dem von Anbeginn im Meteoriteneisen vorhandenen Kalium durch die Einwirkung der kosmischen Strahlung auf die im freien Weltraum befindlichen Eisenmeteorite durch Kernreaktionen Kalium erzeugt wird, welches eine viel gleichmäßigere Isotopenverteilung besitzt als das gewöhnliche Kalium.

Literatur

[1] Ramsey, N. F.: Molecular Beams, Oxford. Clarendon Press, 1956. — [2] Voshage, H., u. H. Hintenberger: Z. Naturforsch. **14**a, a) 194, b) 216 (1959).

Prof. Dr. H. Hintenberger und Dr. H. Voshage, Max-Planck-Institut für Chemie, Otto-Hahn-Institut, Mainz, Saarstr. 23

Aus der Abteilung MAT der Atlas-Werke AG. Bremen

Zusatzeinrichtungen für Massenspektrometer zur Analyse höherer Kohlenwasserstoffe

Von

Curt Brunnée

Mit 9 Textabbildungen

(Eingegangen am 11. Mai 1959)

In zunehmendem Maße findet das Massenspektrometer in der analytischen Chemie Anwendung auf dem Gebiet der qualitativen und quantitativen Analyse, der Gruppenanalyse sowie der Strukturaufklärung von höhermolekularen organischen Verbindungen. Das früher im wesentlichen von der Massenspektrometrie beherrschte Feld der Routine-Gas-

analyse wurde dagegen weitgehend von der Gaschromatographie übernommen. Diese neuen Anwendungsgebiete im Bereich der Analyse von Kohlenwasserstoffen mittleren und höheren Molekulargewichtes stellen besondere Anforderungen an ein Massenspektrometer hinsichtlich Empfindlichkeit, Auflösungsvermögen, Aufheizbarkeit usw. und es werden

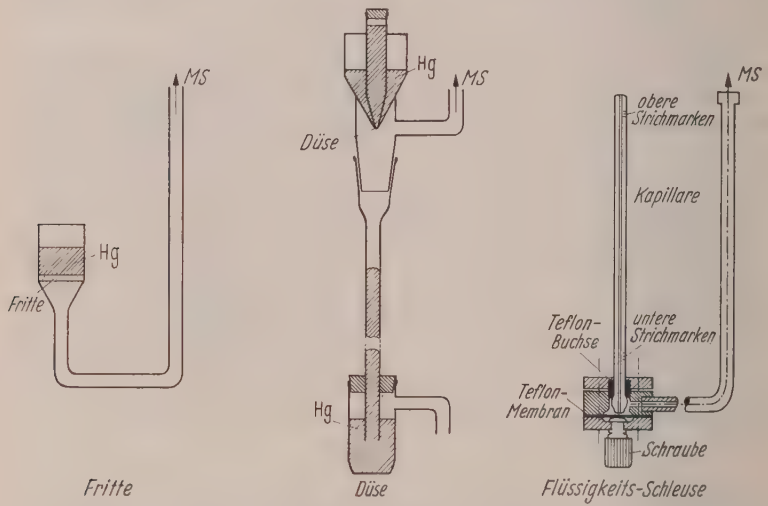


Abb. 1. Einlaßvorrichtungen für Flüssigkeiten

im folgenden einige apparative Entwicklungen mitgeteilt, welche durchgeführt worden sind, um die erwähnten neuen Anwendungsgebiete zu beherrschen. Dies soll an Hand des Weges der zu analysierenden Probe durch das Massenspektrometer geschehen.

Beim Einlassen einer Flüssigkeit in ein Massenspektrometer wird zunächst gefordert, daß die Probe ohne Verfälschung der Komponentenzusammensetzung luftfrei und volumetrisch abgemessen in den Vorratsbehälter gelangt. Die bekannten Einlaßvorrichtungen, wie z. B. die Hg-überschichtete Fritte und die Hg-überdeckte Düse (Abb. 1, links und Mitte), erfüllen diese Forderungen nur zum Teil. So kann beim Einlaß einer Mischung mit sehr unterschiedlichen Komponenten in der Fritte leicht eine Trennung dieser Komponenten auftreten. Beide erwähnten Vorrichtungen sind nicht heizbar, so daß Proben mit höherem Molekulargewicht, deren Verdampfungsgeschwindigkeit bei Zimmertemperatur zu klein ist, nicht eingelassen werden können. Einen Ausweg bietet der Ersatz des Quecksilbers durch Gallium, das einen Betrieb der erwähnten Vorrichtungen in geheiztem Zustand erlaubt. Gallium ist jedoch recht

teuer; es werden, besonders bei der Düsenanordnung, erhebliche Mengen gebraucht. Hinzu kommt, daß die Handhabung einer galliumüberschichteten Düsenanordnung ziemlich umständlich ist.

Diese Nachteile vermeidet eine Flüssigkeitsschleuse, deren Konstruktion von TAUBERT[3] angegeben worden ist, und die sich im praktischen Betrieb

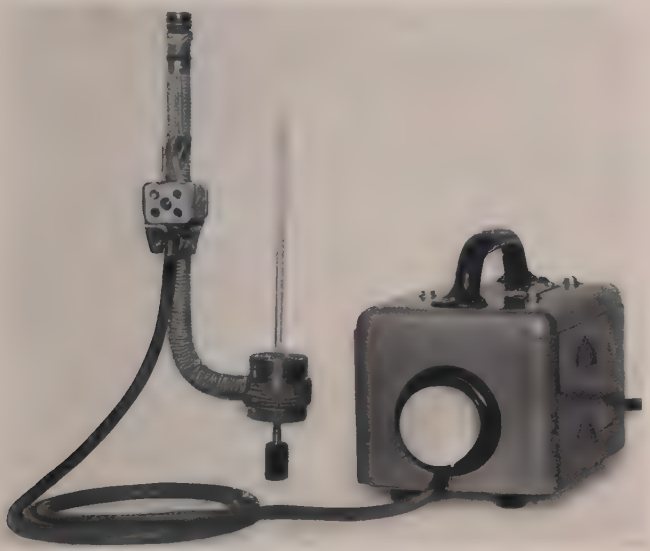


Abb. 2. Technische Ausführung der Flüssigkeitsschleuse mit Heizvorrichtung

bewährt hat. Das Schema der Schleuse zeigt Abb. 1, die technische Ausführung ist in Abb. 2 wiedergegeben. Das Einschleusen wird wie folgt vorgenommen: Zunächst wird die Flüssigkeit mit einer Pipette an das obere Capillarende gebracht und durch Drehen der Schraube am unteren Ende der Pumpweg freigegeben, wodurch die Flüssigkeit in die Capillare hineingesaugt wird. Ist die Capillare ganz gefüllt, wird die Pipette fortgenommen und durch Drehen der Schraube die Capillare in dem Augenblick geschlossen, wenn der sinkende Meniscus die oberen Strichmarken erreicht hat. Nach Abpumpen des Flüssigkeitsüberschusses im unteren Schleusensystem wird die Verbindung mit dem Vorratsbehälter des Massenspektrometers hergestellt und die Capillare erneut geöffnet bis der Meniscus bei den unteren Strichmarken angelangt ist, wodurch eine volumetrisch abgemessene Flüssigkeitsmenge luftfrei in den Vorratsbehälter gebracht ist. Die durch den Abstand der beiden Marken gegebene Flüssigkeitsmenge kann auf relativ $\pm$ 0.1 bis $\pm$ 0.3% genau bestimmt werden, wobei die oberhalb und unterhalb der Hauptmarken befindlichen

Striche eine Interpolation erlauben, da beim praktischen Betrieb der Meniscus meistens nicht genau bei der Hauptmarke zum Stehen kommt. Ein entsprechendes Meßbeispiel zeigt Tab. 1.

Die Schleuse kann im Betrieb bis auf etwa 180° C geheizt werden. Der Memory-Effekt der Schleuse ist sehr klein, da man beim Einlaß einer neuen Probe zweckmäßigerweise die erste Capillarfüllung wieder abpumpt, wodurch eine gute Reinigung erreicht wird.

Um den Weg der Probe weiter zu verfolgen, soll nun näher auf die Einlaßsysteme eingegangen werden. Wegen der sehr verschiedenen Dampfdrucke ist es nicht möglich, alle Proben, von den leichten Gasen bis zu Kohlenwasserstoffen mit hohem Molekulargewicht, in einem einzigen Einlaßsystem zu verarbeiten. Es sind im allgemeinen zwei Systeme erforderlich; es taucht die Frage auf, wie die Arbeitsgebiete dieser verschiedenen Systeme am besten gewählt werden, um die Meßmöglichkeiten des Massenspektrometers in den verschiedenen Temperaturbereichen optimal auszunutzen. Es besteht z. B. die Möglichkeit, ein kaltes Einlaßsystem mit den für diese Systeme möglichen technischen Ausrüstungen, wie Membran-Mikro-Manometer, doppelte Vorratsbehälter, Ventile zum schnellen Probenwechsel usw. nur für Gase und ein vereinfachtes, bis etwa 350° C heizbares System für alle Flüssigkeiten zu verwenden. Eine andere Lösung wird aus dem Schema der Abb. 3 deutlich. Dieses zeigt ein universelles Doppeleinlaßsystem, das für den Temperaturbereich von Zimmertemperatur bis 150° C ausgelegt und für Gase sowie für Flüssigkeiten bis zu mittlerem Molekulargewicht (etwa C_{20}) geeignet ist, verbunden mit einem stark vereinfachten 350° C-System für die Untersuchung von Verbindungen mit höherem Molekulargewicht und von stark adsorbierenden Flüssigkeiten. Diese Aufteilung der Systeme bietet den Vorteil, daß nicht nur für Gase, sondern auch für Flüssigkeiten bis zu mittlerem Molekulargewicht alle Meßmöglichkeiten, wie z. B. ein schneller Probenvergleich, eine genaue Druckbestimmung der Probe usw. zur Verfügung stehen, was für zahlreiche Anwendungen sehr wünschenswert ist. Erst bei Untersuchungen von Verbindungen mit hohem Molekulargewicht wird das 350° C-System eingesetzt, das in seiner Einfachheit den in diesem Meßgebiet vorhandenen Notwendigkeiten

Tabelle 1. *Reproduzierbarkeit bei 10 maligem Einlaß von Dodecyltoluol $C_{19}H_{32}$ mit der geheizten Flüssigkeitsschleuse*

Einlaß Nr.	Ionenstrom ME 133 [Skt] / Länge Flüssigkeitssäule [mm]
1	112,3
2	112,0
3	111,9
4	112,6
5	111,8
6	111,8
7	112,2
8	112,5
9	112,6
10	111,9
Mittelwert	112,2 ± 0,3%

(Herabdrückung des Memory-Effektes. Herabsetzung der thermischen Zersetzung der Probe im Vorratsbehälter usw.) besonders angepaßt ist. Beide Systeme lassen sich durch Öffnen, bzw. Schließen eines kleinen Membranventils in der Einlaßleitung wahlweise mit der Ionenquelle verbinden.

Es hat sich als sehr zweckmäßig erwiesen, bei Flüssigkeitsanalysen zur Herabdrückung des Memory-Effektes nicht nur das Einlaßsystem, sondern auch die Hauptteile des Analysators zu heizen. Dies wird bei der

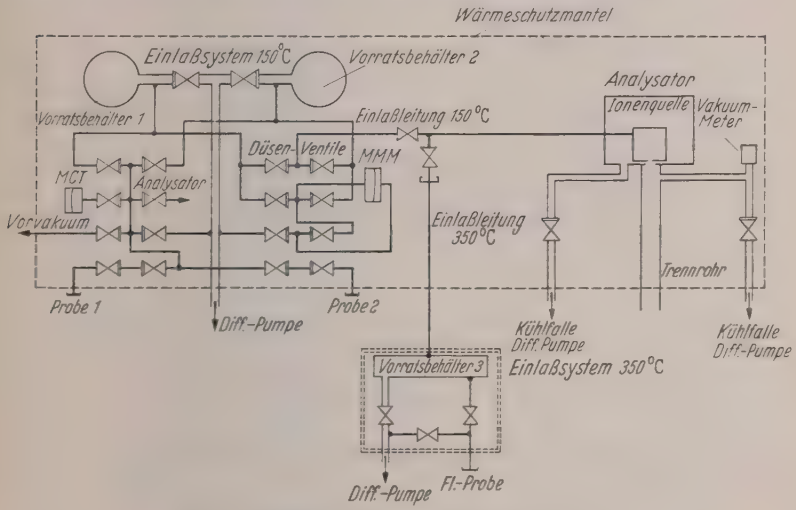


Abb. 3. Einlaßschema (Atlas-Massenspektrometer CH 4)

in Abb. 3 wiedergegebenen Anordnung durch eine gemeinsame Unterbringung von Einlaßsystem und Kopfteil des Analysators in einem einzigen wärmeisolierten Raum, der durch Heißluftumlauf thermostatisch geheizt wird, erreicht. Die wesentliche Herabsetzung der Abpumpzeit, d. h. der Totzeit zwischen zwei Analysen bei dieser besonderen Anordnung geht aus Abb. 4 hervor.

Um den Probenweg weiter zu verfolgen, werden nun einige mit der Analyse von Verbindungen höheren Molekulargewichtes zusammenhängende Probleme der Ionenquelle besprochen. Wegen der erforderlichen Trennung der hohen Massen muß ein entsprechendes Auflösungsvermögen erreicht werden. Physikalisch ist das Auflösungsvermögen im wesentlichen durch die Energieunschärfe der Ionen in der Ionenquelle bedingt: Die Ionen werden durch ein elektrisches Feld aus der Ionenquelle herausgezogen. Am Orte ihrer Entstehung ist also ein Feldgradient vorhanden, der eine Energieinhomogenität verursacht. Durch besondere Konstruktion der Ionenquelle ist es nun möglich, diese Inhomogenität

klein zu machen und auf diese Weise mit einfach focussierenden Geräten ein Auflösungsvermögen von nahezu 2000 zu erreichen.

Abb. 5 zeigt zur Demonstration des erreichten hohen Auflösungsvermögens einen Ausschnitt aus dem Massenspektrum eines Gemisches von

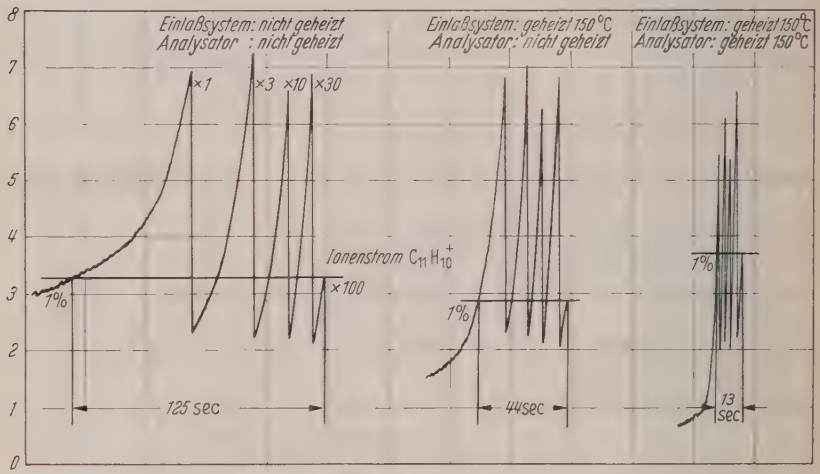


Abb. 4. Abpumpzeiten. Probe: Methylnaphthalin

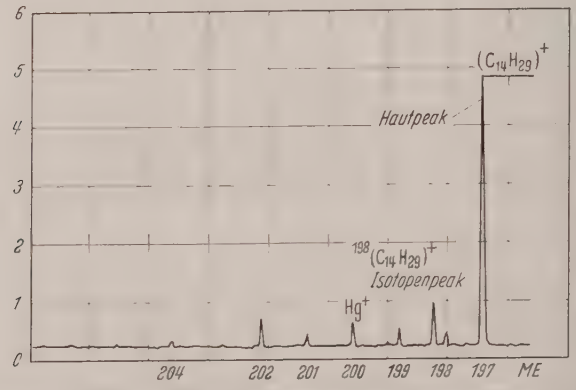


Abb. 5. Trennung der $^{198}Hg^+$- und $^{198}(C_{14}H_{29})^+$-Massenpeaks bei höchster Auflösung. Probe: $Hg/C_{16}H_{34}$ Gemisch, Spaltweiten 0,03/0,07 mm (Atlas-Massenspektrometer CH 4)

Hexadecan und Quecksilber mit deutlicher Trennung der Isotopenpeaks des Quecksilbers von den Kohlenwasserstoffpeaks gleicher Massenzahl. Ein anderes Beispiel ist in dem Spektrum von Abb. 6 wiedergegeben.

Die Hochauflösung in Anwendung auf eine Leuchtgasanalyse zeigt Abb. 7. Die drei von CO, N_2 und C_2H_2 herrührenden Anteile des Tripletts

bei ME 28 sind deutlich getrennt. Der Massenunterschied N_2—CO beträgt nur etwa $^1/_{100}$ Masseneinheit, d. h. $M/\Delta M$ hat ungefähr den Wert 2500.

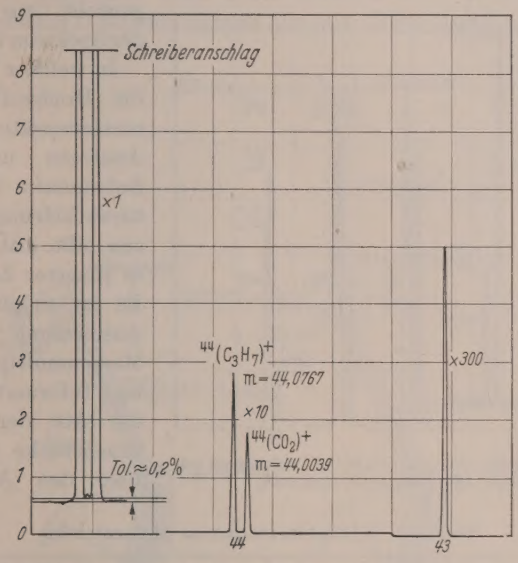


Abb. 6. Trennung der $^{44}(CO_2)^+$- und $^{44}(C_3H_7)^+$-Massenpeaks bei höchster Auflösung. Probe: CO_2/C_4H_{10}-Gemisch, Spaltweiten 0,03/0,07 mm (Atlas-Massenspektrometer CH 4)

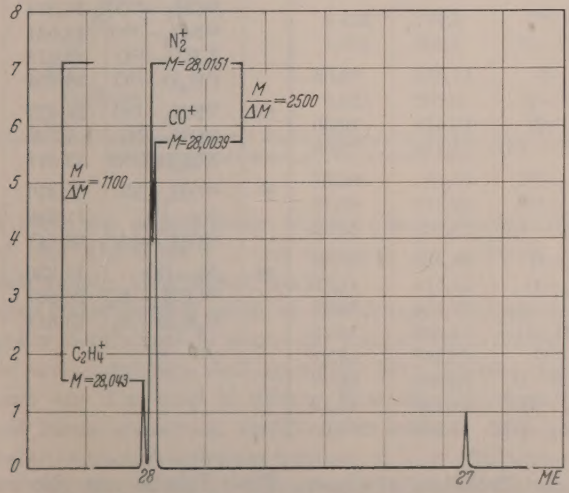


Abb. 7. Massentriplett CO^+—N_2^+—$C_2H_4^+$. Probe: Leuchtgas, Spaltweiten 0,03/0,07 mm (Atlas-Massenspektrometer CH 4)

In der Abb. 8 ist das Triplett für verschiedene Elektronenenergien wiedergegeben. Diese Anwendung niedriger Elektronenenergien, besonders auch bei der Analyse von Verbindungen mit höherem Molekulargewicht, zur Trennung der Spektren ist bekannt.

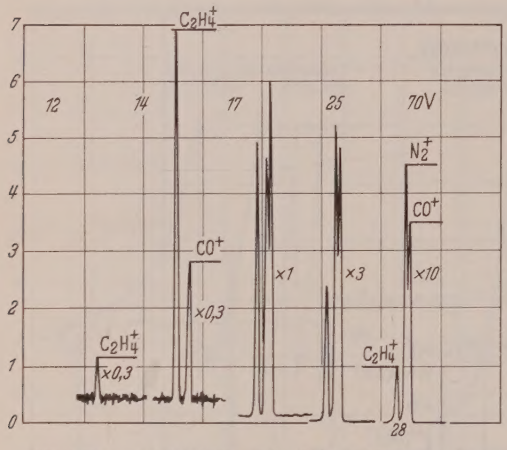


Abb. 8. Massentriplett CO^+—N_2^+—$C_2H_2^+$ in Abhängigkeit von der Energie der ionisierenden Elektronen

In welcher Weise sich die Hochauflösung für massenspektrometrische Analysen unbekannter Substanzen und Strukturaufklärungen ausnutzen läßt, hat BEYNON[1] in jüngster Zeit gezeigt. Es ist möglich, durch Ausmessung derartiger Massenmultipletts wichtige Informationen über die Art der Molekülbruchstücke und damit über den Aufbau der Moleküle der Probe zu gewinnen. Eine Tabelle aus der erwähnten Arbeit von BEYNON (siehe Tab. 2) zeigt im unteren Massenbereich die

Tabelle 2. *Multipletts im unteren Massenbereich*

M/e	Dublett	$\Delta M \times 10^3$ [ME]	$1/\Delta M$	M/e	Dublett	$\Delta M \times 10^3$ [ME]	$1/\Delta M$
2	H_2—D	1,547	646,4	17	NH_2—^{17}O	27,422	36,47
13	CH—^{13}C	4,477	223,4		$^{13}CH_4$—^{17}O	35,524	28,15
	$\frac{1}{2}C_2D$—^{13}C	3,703	270,1		$^{15}NH_2$—^{17}O	16,631	60,13
14	CD—N	11,032	90,65		NHD—^{17}O	25,875	38,65
	^{13}CH—N	8,102	123,4		CH_3D—^{17}O	38,454	26,01
	CH_2—N	12,579	79,50	18	$^{15}NH_3$—^{18}O	24,427	40,94
	^{13}CH— CO	13,720	72,89		^{17}OH—^{18}O	7,796	128,3
15	NH—^{15}N	10,791	92,67		NH_2D—^{18}O	33,671	29,70
	CH_3—^{15}N	23,370	42,79	20	$^{18}OH_2$—Ne	22,377	44,69
	CHD—^{15}N	21,823	45,82		Ne—$\frac{1}{2}$A	11,270	88,73
16	CH_4—O	36,393	27,48		$^{18}OH_2$—$\frac{1}{2}$A	33,647	29,72
	NH_2—O	23,814	41,99	28	N_2—CO	11,235	89,01
	$^{13}CH_3$—O	31,916	31,33		$^{13}CCH_3$—N_2	20,681	48,35
	^{15}NH—O	13,023	76,79		C_2H_2D—N_2	23,611	42,35
	ND—O	22,267	44,91				
	CH_2D—O	34,846	28,70				
	CH_4—ND	14,126	70,79				
	$^{13}CH_3$—ND	9,649	103,6				

prinzipiellen Möglichkeiten an einer Reihe verschiedener Moleküle oder Bruchstücke gleicher Massenzahl, die hauptsächlich aus den Atomen C, H, N und O aufgebaut sind. Diese Molekül- oder Bruchstück-Ionen gleicher Massenzahl können nahezu alle mit einem Auflösungsvermögen

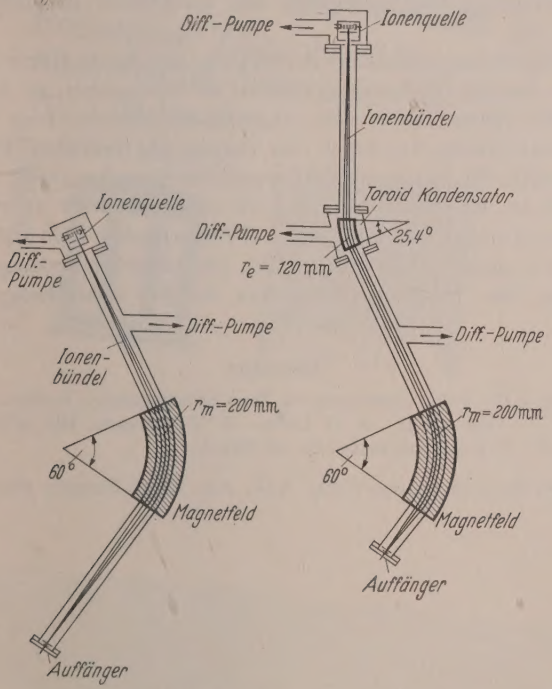


Abb. 9. Links: Einfachfokussierendes 60°-Massenspektrometer. Rechts: Doppelfokussierendes 60°-Massenspektrometer mit Toroidkondensator

von etwa 2000, wie es mit einem einfach fokussierenden Gerät — entsprechend den Abb. 5 bis 8 — zu erreichen ist, getrennt und durch Massenbestimmung identifiziert werden.

Im oberen Massenbereich reicht ein Auflösungsvermögen von 2000 zur Trennung der Mehrfachpeaks wegen der verbleibenden Energiebreite der Ionen, die auch durch eine Anfangsenergie hervorgerufen werden kann, nicht immer aus. Um auch in diesem Massenbereich derartige Bruchstück- und Strukturanalysen ausführen zu können, muß das Massenspektrometer Doppelfokussierung besitzen, d. h. es muß Ionen mit einer gewissen Energiebreite scharf fokussieren. Dies geschieht durch Kombination elektrischer und magnetischer Felder. Eine Ausführungsform,

die zur Zeit erprobt wird, ist die Kombination des elektrischen Feldes eines Toroid-Kondensators mit einem magnetischen 60°-Ablenkfeld. Eine Toroid-Anordnung wurde erstmalig von Ewald [2] angegeben und in einem 90°-Massenspektrographen verwirklicht. Das Toroidfeld hat gegenüber dem bekannten Zylinderfeld den Vorteil der Fokussierung auch in achsialer Richtung, was mit einem sehr merklichen Intensitätsgewinn verbunden ist.

Die in Erprobung befindliche Anordnung, mit der in Kürze die ersten Messungen durchgeführt werden sollen, ist schematisch in Abb. 9 dargestellt. Der untere Teil ist das magnetische Ablenksystem eines 60°-Massenspektrometers, das durch den Vorsatz des im oberen Teil befindlichen Toroidkondensators in ein doppelfokussierendes Gerät umgewandelt worden ist. Es ist anzunehmen, daß sich mit dieser Anordnung ein Auflösungsvermögen von mindestens 10000 erreichen läßt und daß man damit in ein neues, in der letzten Zeit interessant gewordenes Anwendungsgebiet des Massenspektrometers in der analytischen Chemie gelangt.

Literatur

[1] Beynon, J. H.: Joint Conference on Mass Spectrography. London: Pergamon Press 1958. — [2] Ewald, H., u. H. Liebl: Z. Naturforsch. **10a**, 872 (1955). — [3] Taubert, R.: Z. Instrumentenkunde (im Druck).

Dr. Curt Brunnée, Atlas-Werke A.G., Abt. MAT, Bremen, Postfach 9